

**Poly-L-Leucin und seine Copolymeren
mit L-Glutaminsäure- γ -Methylester
Eigenschaften in Lösung und als Fasern**

**INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**Vorgelegt von
Veit Kroker
aus Dietlas/Rhön**

Marburg/Lahn 1976

**Poly-L-Leucin und seine Copolymeren
mit L-Glutaminsäure- γ -Methylester
Eigenschaften in Lösung und als Fasern**

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Veit Kroker
aus Dietlas/Rhön

Marburg/Lahn 1976



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-
Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am 31.3.1976

Tag der mündlichen Prüfung 21.4.1976

Berichterstatter: Prof.Dr.G.Ebert

Mitberichterstatter: Prof.Dr.F.H.Müller

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1973 - 1976 am Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg durchgeführt.

Herrn Prof.Dr.G.Ebert und Frau Dr.Chr.Ebert möchte ich an dieser Stelle herzlich für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen danken.

Herrn Prof.Dr.F.H.Müller danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit in dankenswerter Weise großzügig unterstützt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	I
2. Verwendete Substanzen	5
2.1. Darstellung der NCA	5
2.1.1. L-Leucin-NCA	6
2.1.2. L-Glutaminsäure- γ -Methylester-NCA	6
2.2. Polymerisation	7
2.2.1. Darstellung der Polymeren	14
2.3. Charakterisierung der Polymeren	15
2.3.1. Visuelle Eigenschaften	16
2.3.2. Optische Doppelbrechung der Polymeren	16
2.3.3. Röntgenweitwinkeluntersuchungen an Polymer-Gel	24
2.3.4. Infrarot-Untersuchungen an Polymer-Gel	27
3. Charakterisierung der Polymerlösungen	29
3.1. Untersuchungen an Polymerlösungen	29
3.1.1. Molekulargewichtsbestimmung	29
3.1.2. Rheologische Untersuchungen	31
3.1.3. Kapillarviskosimetrische Untersuchungen	41
3.2. Konformationsuntersuchungen	44
3.2.1. Kapillarviskosimeter	46
3.2.2. Polarimeter	49

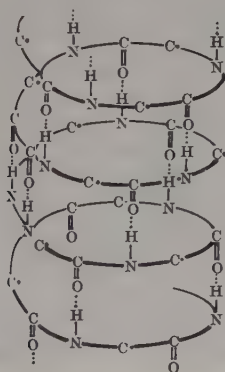
	Seite
4.	Fasern 51
4.1.	Spinnprozeß 51
4.2.	Exemplarische Faser- charakterisierung 54
4.3.	Eigenschaften der ausgefällten Polymeren 59
5.	Zusammenfassung 60
6.	Experimentelles 62
6.1.	Reinigung der Reagenzien 62
6.1.1.	L-Leucin-NCA 63
6.1.2.	L-Glutaminsäure- γ -Methylester-NCA 64
6.2.1.	Poly-L-Leucin 65
6.2.2.	Copolymerisation 66
6.3.	Charakterisierung der Polymeren 67
6.3.1.	Optische Doppelbrechung 67
6.3.2.	Röntgenweitwinkeluntersuchungen an Polymer-Gel 67
6.3.3.	Infrarot-Untersuchungen an Polymer-Gel 68
6.4.	Untersuchungen an Polymer- lösungen 68
6.4.1.	Molekulargewichtsbestimmung 68
6.4.2.	Rheologische Untersuchungen 69
6.4.3.	Kapillarviskosimetrische Untersuchungen 71

	Seite
6.5. Konformationsuntersuchungen	72
6.5.1. Kapillarviskosimeter	72
6.5.2. Polarimeter	72
6.6. Fasern	73
6.6.1. Spinnprozeß	73
6.6.2. Exemplarische Faser- charakterisierung	76
6.7. Eigenschaften der ausgefällten Polymeren	77
7. Literaturverzeichnis	78

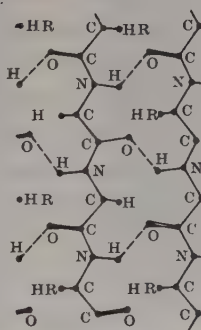
I. Einleitung

Polypeptide(I) und Proteine können - ebenso wie die durch Polymerisation von N-Carboxyanhydriden darstellbaren Poly- α -Aminosäuren formal als Polyamide des 2-Nylon-Typs mit dem Strukturelement $\{HN-CHR-CO\}$ beschrieben werden. Dieses Strukturelement bedingt, daß die entsprechenden Polymeren in mehreren für sie charakteristischen Konformationen, wie z.B. der α -Helix, den Prolin-helices, der β -Faltblattstruktur etc., auftreten können.

In der α -Form werden intramolekulare-, in der β -Form intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet.



α -helix



β -coil

Welche dieser möglichen Konformationen von der Polypeptidkette eingenommen werden, wird im wesentlichen durch die Art der Seitengruppen R bestimmt. Unter den Seitengruppen R lassen sich chemisch miteinander verwandte Gruppen abgrenzen. (2)

- a) Seitenketten mit hydrophobem Charakter
(Kohlenwasserstoffe wie bei Alanin, Valin, Leucin etc.)
- b) Seitenketten mit ionogenem Charakter
(Ionisierbare Seitenketten des Lysins, Arginins, der Glutaminsäure, Asparginsäure etc.)
- c) Seitenketten mit polarem Charakter
(Cystein, Serin, Threonin, Tyrosin etc.)

Diesen Einfluß der Seitenketten auf die Konformation der Polypeptidkette haben FASMAN und BLOUT(3) an homopolymeren Poly-L- α -Aminosäuren gezeigt. So können L- beziehungsweise D- α -Aminosäuren, die am β -C-Atom der Seitenkette eine Verzweigung aufweisen oder ein Heteroatom wie O oder S enthalten, keine α -Helix bilden. Andererseits aber kann die α -helicale Konformation durch Verstrecken in die β -Faltblattstruktur und diese durch thermische Behandlung wieder in die α -Helix umgewandelt werden. Dies ist nicht nur von theoretischem sondern auch von großem praktischen Interesse, da die Konformation der Polypeptidketten die physikalisch-chemischen und die textilen Eigenschaften daraus hergestellter Fasern und Gewebe entscheidend beeinflussen.

α -Helices(4) sind in den α -Keratinen zu beobachten. Die α -Keratine zeichnen sich durch erhebliche Dehnbarkeit und geringe Reißfestigkeit aus.

β -Faltblattstrukturen(5) treten in Seiden und im β -Keratin der Vogelfedern auf, für die geringe Dehnbarkeit und hohe Reißfestigkeit charakteristisch sind.

So ist z.B. Poly-L-Alanin ($R=-CH_3$) in β -Faltblattstruktur der Naturseide sehr ähnlich, während α -helicales Poly-L-Leucin ($R=-CH_2-CH(CH_3)_2$) nach NOGUCHI et al (6)

sich in vieler Hinsicht als wollähnlich erweist. Maßgebend hierfür ist wohl nicht allein die α -helicale Konformation der Polymerketten, sondern auch der sperrige Charakter der Isobutylseitengruppen.



Abb1.
Kalottenmodell
des Poly-L-Alanin

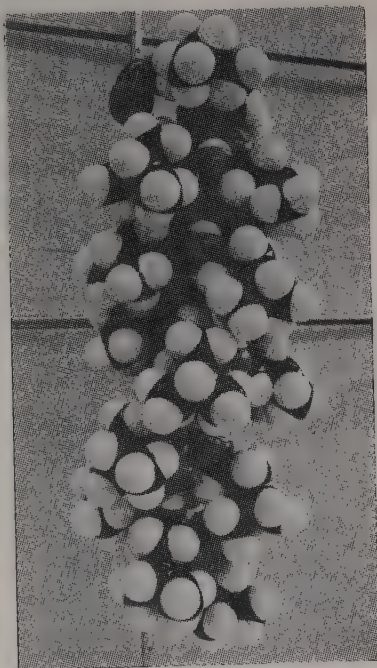


Abb2.
Kalottenmodell des
Poly-L-Leucin

Ein hoher Gehalt an Aminosäuren mit sperrigen Seitengruppen ist aber - zugleich mit dem Vorliegen eines hohen Prozentsatzes α -helicaler Konformation - ein Charakteristikum der Keratinfasern. Poly-L-Leucin und Copolymere

des L-Leucins mit polaren α -Aminosäuren können daher als Modellsubstanzen für das Verständnis des physikalisch-chemischen Verhaltens der chemisch und morphologisch hochkomplizierten Keratinfasern dienen.

Wir haben zu diesem Zweck neben dem Homopolymeren des L-Leucins Copolymere mit L-Glutaminsäure- γ -Methylester dargestellt und im Naßspinnverfahren zu Fasern versponnen. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, hängt die Spinnbarkeit dieser Polymeren nicht nur vom Vorliegen hinreichend hoher Polymerisationsgrade ab, sondern wird wesentlich durch die Polymerisationsbedingungen und durch Alterungsvorgänge beeinflusst.

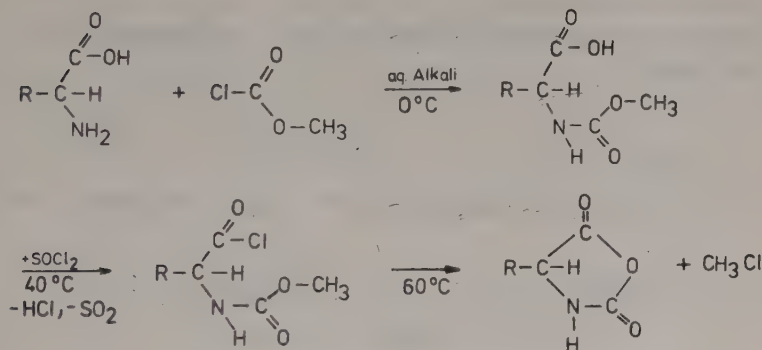
2. Verwendete Substanzen

2.1. Darstellung der NCA

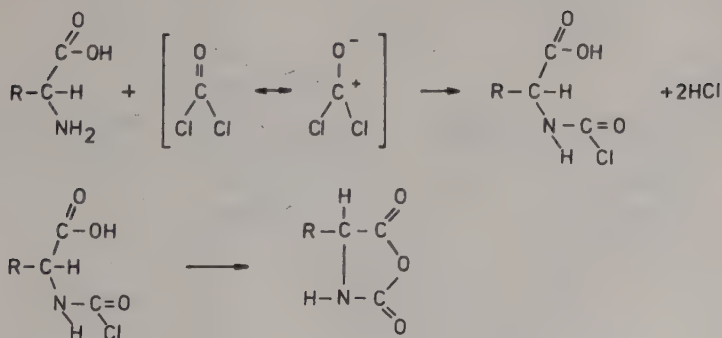
Die von LEUCHS(7) entdeckten N-Carboxyanhydride(Oxazolidin-2,5-dion) - im folgenden NCA genannt - haben für die Synthese von Polypeptiden erhebliche Bedeutung.

Zur Darstellung der NCA's stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, von denen folgende Methoden vorgestellt werden:

1. Die Leuchs'sche Synthese(8)



2. Die Fuchs'sche Synthese(9,10)



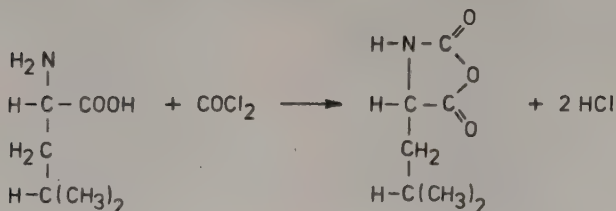
Im ersten Reaktionsschritt lagert sich Phosgen mit seinem positiven C-Atom an das freie Elektronenpaar der Aminogruppe unter HCL-Abspaltung an. Das entstandene instabile Zwischenprodukt lagert sich dann unter weiterer HCL-Abspaltung in das NCA der α -Aminosäure um.

NCA's sind kristalline, farblose Substanzen mit einem scharfen Schmelzpunkt. Sie sind außerordentlich empfindlich.

Schon geringe Spuren von Wasser, Basen oder Alkoholen sowie Temperaturerhöhung initiieren eine Polymerisation unter CO_2 -Abspaltung.

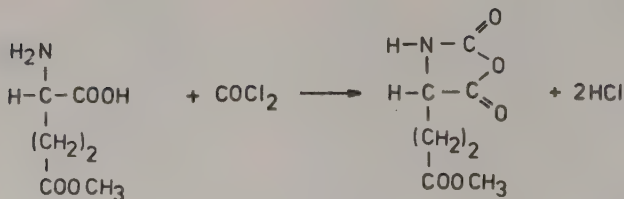
2.I.I. L-Leucin-NCA

Durch Reaktion der α -Aminosäure mit Phosgen bildet sich das NCA:



2.I.2. L-Glutaminsäure- γ -Methylester-NCA:

Die Darstellung von 2.I.2. erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie das von 2.I.I.:

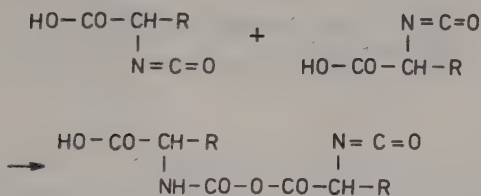


2.2. Polymerisation

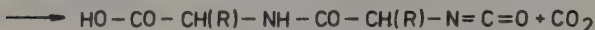
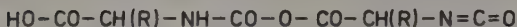
Prinzipiell kann die Polymerisation der NCA auf zwei Wegen erfolgen. Erstens in Substanz und zweitens in Lösung. SELA und KATCHALSKI(II) beschreiben eine Substanz-Polymerisation von NCA im Vakuum bei erhöhter Temperatur. Der Mechanismus dieser Polymerisation ist nicht sicher bekannt. Es wird vermutet, daß die Reaktion durch Isomerisierung des NCA in das Isocyanat ausgelöst wird.



Die Verknüpfung zweier Isocyanat-Moleküle



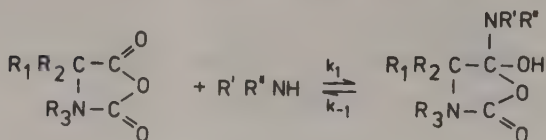
führt zu linearen Anhydriden. Die unmittelbar darauf folgende Decarboxylierung führt zu einer Peptidbindung.



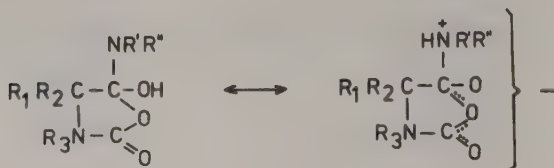
Die NCA-Polymerisation in Lösung kann auf unterschiedliche Art initiiert werden. Einige Reaktionsmechanismen seien vorgestellt:

a) Initiierung durch primäre und sekundäre Amine:

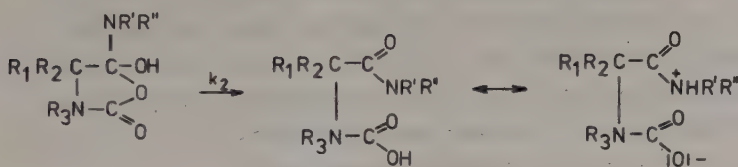
Zunächst wird bei der Polymerisation ein Aminosäurederivat durch Wechselwirkung des NCA's mit dem Initiator ($\text{R}'\text{R}''\text{NH}$) gebildet:



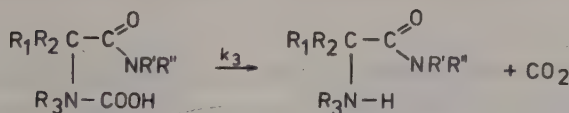
Realistischer ist es, dieses Zwischenprodukt als resonanzstabilisiertes Zwitterion zu formulieren. (I2)



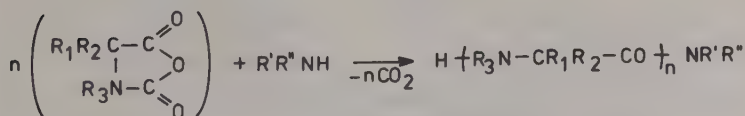
Denn dieses stimmt besser mit der geringen Aktivierungsenergie des Additionsschrittes überein. Dieses Zwischenprodukt zerfällt dann in die relativ instabile Carbaminsäure bzw. ihr Zwitterion, die von BAILEY(13) isoliert und identifiziert wurde:



Diese Säuren decarboxylieren schnell unter Bildung der Amide der entsprechenden Aminosäuren.



Dieses Amid ist in der Lage, mit einem weiteren NCA-Molekül zu reagieren. Es gilt folgende Polymerisationsgleichung:

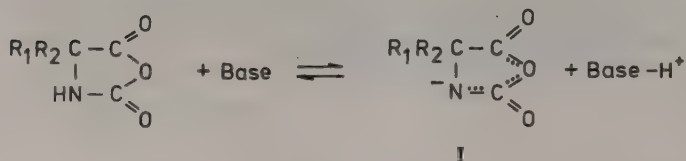


Bei der Decarboxylierung ist nur das C-Atom 2 des Oxazolidin-2,5-dions beteiligt und bildet nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Dieser wird durch die drei ersten Gleichungen wiedergegeben, was auch als "normale" Basen initiierte NCA-Polymerisation bezeichnet wird.

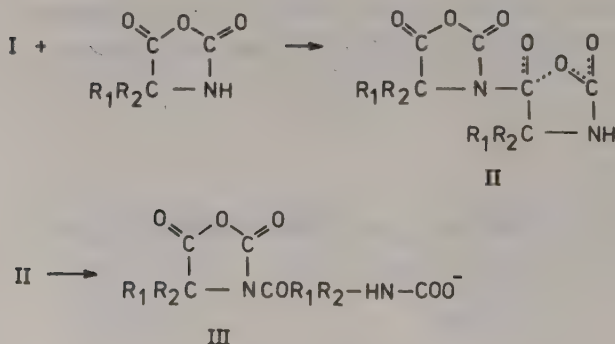
b) Initiierung durch tertiäre Amine(I4):

Für den Reaktionsmechanismus bei der Initiierung der NCA-Polymerisation mit tertiärem Amin bestehen noch viele Unklarheiten. Nach BAMFORD und BLOCK(I5) wird die Polymerisation mit tertiärem Amin initiiert.

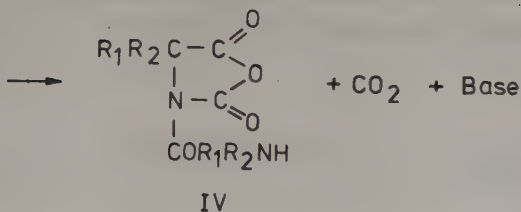
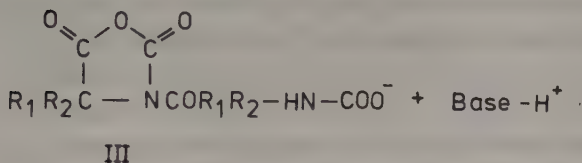
Es gilt folgender Reaktionsmechanismus:



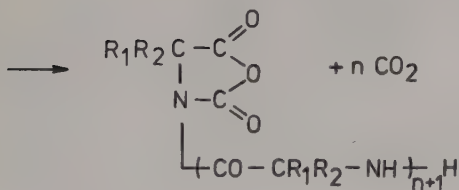
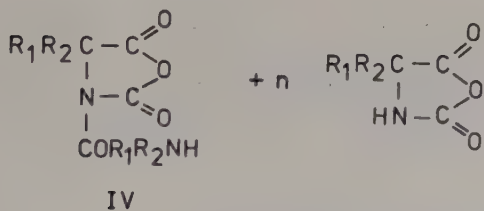
Eine Monomereinheit lagert sich an I an und bildet so die bifunktionelle Zwischenstufe II, die sich in das Produkt III umlagert,



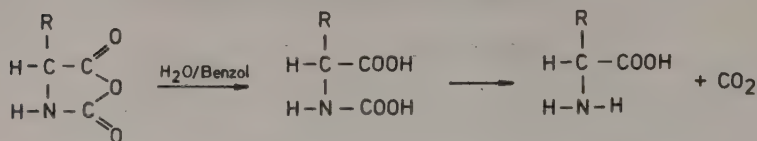
und mit der protonierten tertiären Base unter CO_2 -Abspaltung den Additionsschritt vollzieht.



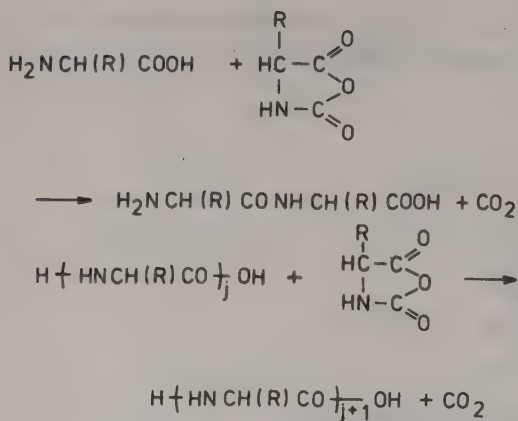
Die weitere Anlagerung von NCA erfolgt nach



Dies sind wohl die wichtigsten Polymerisationsmechanismen von NCA's. Weiterhin können NCA-Polymerisationen in Salzlösungen sowie auch thermisch initiiert werden. Für die darzustellenden Polymerisate ist es von Bedeutung, daß kein Initiator im Polymerisat zurückbleibt, da hiervon die Spinnbarkeit der Polymerlösung nachteilig beeinflusst wird. Aus diesem Grunde wird die Polymerisation nach NOGUCHI, TOKURA und NISHI (16) in Benzol thermisch durchgeführt. Nach WOODWARD und SCHRAMM (17) gilt in feuchtem Benzol folgendes Reaktionsschema:



Kettenwachstum:



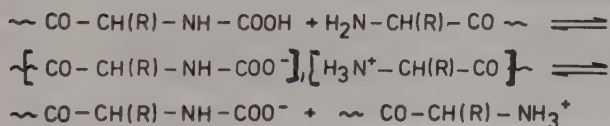
Hierbei werden jedoch nur Molekulargewichte bis zu etwa 15000 erreicht.

Der Initiierungsschritt verläuft sehr langsam. Das Kettenwachstum besteht aus der Verknüpfung von wachsender Kette mit weiterem NCA und CO_2 -Abspaltung. Das entstehende CO_2 übt einen merklichen katalytischen Effekt auf die Reaktion aus. (18)

Dies kann so erklärt werden, daß einige Stufen der Reaktion einer Säurekatalyse unterworfen werden. Nach Untersuchungen von FRANKEL und KATCHALSKI (19) reagiert CO_2 reversibel mit Aminosäuren unter Bildung von Carbaminsäuren:



Nach FAURHOLT (20) kann die Carbaminsäure mit Aminen wie folgt reagieren:



In diesem Sinne entstehen durch den katalytischen Einfluß des CO_2 "lebende" Polymere, welche nun zum Kettenwachstum befähigt sind.

Obwohl die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Polymerisationen thermisch in extrem trockenem Benzol (Durch Zugabe von Benzophenon zu dem über Na/K-Legierung getrocknetem Benzol konnte die Existenz freier Radikale

sichtbar gemacht werden.) vorgenommen wurden, ist nicht auszuschließen, daß kaum entfernbare Wasserspuren die Polymerisation initiiert haben. Die Initiierung wird durch den katalytischen CO_2 -Effekt überlagert, was zur Bildung von hochmolekularen Ketten in folge der "lebenden" Polymeren führt.

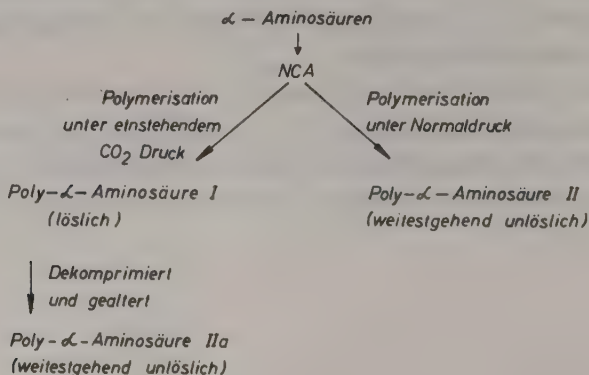
2.2.1. Darstellung der Polymeren

Die thermisch initiierte Polymerisation in Benzol kann auf unterschiedlichem Wege erfolgen. Entweicht das bei der Polymerisation entstehende CO_2 während der Reaktion, durch ein Trockenrohr, so entsteht ein Polymerprodukt, das sich bei Zusatz von weiterem Benzol auch bei Temperaturen $> 50^\circ\text{C}$ nicht in ein Sol überführen läßt (21) und somit auch nicht spinnbar ist.

Wird dagegen die Polymerisation in einem abgeschlossenen Gefäß - also unter Eigendruck des bei der Polymerisation abgespaltenen CO_2 - durchgeführt, so erhält man ein Polymergel, welches sich äußerlich nicht von dem oberen unterscheidet. Allerdings ist dieses frische Polymergel in Benzol löslich und kann somit versponnen werden.

Läßt man das unter CO_2 -Eigendruck erhaltene Polymergel, welches zunächst benzollöslich ist, einige Wochen unter Normaldruck altern, so wird es ebenfalls unlöslich. Das Schema soll dieses Verhalten verdeutlichen.

Abb. 3



In der folgenden Tabelle sind die dargestellten Polymeren und Copolymeren aufgezählt.

Tabelle I:

<u>Polymere I und IIa</u>		<u>Polymere II</u>	
<u>Mol% Leu</u>	<u>Mol% Glu-Me</u>	<u>Mol% Leu</u>	<u>Mol% Glu-Me</u>
100	-	100	-
98	2	80	20
97	3	70	30
96	4	60	40
94	6	50	50
89	11		
88	12		
82	18		
81,9	18,1		
81,3	18,7		
71	29		
59	41		

Da die Polymerisate II weder löslich noch spinnbar sind, muß auf eine Untersuchung und Charakterisierung dieser Proben verzichtet werden.

2.3. Charakterisierung der Polymeren

Da die dargestellten Polymeren nur ein äußerst schlechtes Löslichkeitsverhalten zeigen, steht auch nur eine begrenzte Zahl von Möglichkeiten zur Charakterisierung dieser Polymergele zur Verfügung.

2.3.1. Visuelle Eigenschaften

Bei Zimmertemperatur handelt es sich in allen Fällen um klare Gele, deren Festigkeit von Homopolymeren Poly-L-Leucin mit zunehmendem Einbauverhältnis an L-Glutaminsäure- γ -Methyl-ester abnimmt. So bildet das Copolymer (59 Mol% Leu/41 Mol% Glu-Me) im Gegensatz zu Poly-L-Leucin kein Gel mehr sondern nur noch eine stark viskose Lösung.

2.3.2. Optische Doppelbrechung der Polymeren

Jedes transparente Material weist entlang der drei Hauptachsen die drei Brechungsindizes n_x , n_y und n_z auf. Definitionsgemäß sind bei isotropen Materialien alle drei Brechungsindizes gleich groß. Dagegen sind bei anisotropen Materialien mindestens zwei Brechungsindizes verschieden. Die Doppelbrechung, mit Δn bezeichnet, resultiert aus der Differenz zwischen je zweien dieser Brechungsindizes. Man kann keine optische Doppelbrechung bei amorphen, nicht orientierten Polymeren beobachten, da ihre an sich optisch anisotropen Grundbausteine unregelmäßig angeordnet sind. Doppelbrechung tritt erst dann auf, wenn die Polymerketten eine Vorzugsorientierung aufweisen.

Flüssig-kristalline Phasen (22) sind optisch anisotrop, das heißt, sie können einfallendes Licht in zwei Komponenten zerlegen, deren Schwingungsrichtungen aufeinander senkrecht stehen und somit jede einen anderen Brechungsindex hat. Jede dieser beiden Komponenten kann sich innerhalb des Kristalls mit einer von der Richtung abhängigen Geschwindigkeit weiter bewegen. Beobachtet man flüssig-kristalline Phasen zwischen den gekreuzten Nicol-Prismen eines Polarisationsmikroskopes, so werden aufgehellte Zonen sichtbar.

Entdeckt wurde dieses Phänomen von LEHMANN(23).EWALD(24) gab als erster einen zusammenhängenden Überblick von der Existenz flüssiger Kristalle.

Die Eigenschaften der flüssigen Kristalle sind einerseits mit denen der Flüssigkeit, andererseits mit denen der Kristalle verwandt. Für die Flüssigkeitseigenschaften kommt die Beweglichkeit in Betracht, für die der Kristalle manche optische Eigenschaften-wie zum Beispiel Doppelbrechung. Die Moleküle sind in höherem Maß geordnet als im flüssigen Zustand, jedoch ist die Ordnung geringer als die des fest kristallinen Zustandes. In flüssigen Kristallen sind Rotations- und auch Translationsbewegungen gegenüber der isotropen Flüssigkeit in charakteristischer Weise eingeschränkt.

Zur Zeit sind eigentlich nur Moleküle aus der organischen Chemie bekannt, die flüssig-kristalline Eigenschaften zeigen. Voraussetzungen für diese Eigenschaften sind folgende: Die Moleküle sollen relativ lang, gestreckt und flach sein, also stäbchenförmige Gestalt haben. Dagegen beeinträchtigen Kettenverzweigungen die Stabilität der flüssig-kristallinen Phase.

Man unterscheidet zwischen thermotropen flüssigen Kristallen und den lyotropen Systemen, bei denen der flüssig-kristalline Zustand infolge eines Lösungsvorganges entsteht. Das Fließverhalten dieser kristallinen Flüssigkeiten liegt zwischen wasserähnlicher Beweglichkeit und wachsartiger Konsistenz. In solchen lyotropen Systemen ist in gewissem Umfang eine Phasentrennung zu beobachten. Es ist von besonderem Interesse, daß dieses Phänomen an verschiedenen Lösungen von synthetischen Polypeptiden in organischen Lösungsmitteln, in denen die Makromoleküle in Form starrer Helices vorliegen, beobachtet wird. (25)

Das Homopolymere Poly-L-Leucin und Copolymere aus L-Leucin

und L-Glutaminsäure- γ -Methylester (alle Proben entsprechen dem Polymerisat IIa) wurden mit einem Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nikol-Prismen untersucht. Diese Abbildungen zeigen die Polymergele zwischen Objektträgern bei Zimmertemperatur in 15% igen benzolischen Lösungen.

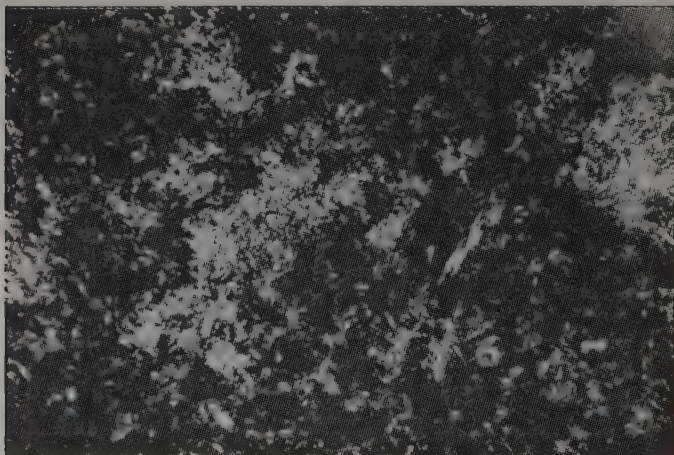


Abb. 4 Poly-L-Leucin



Abb. 5 Copolymeres 97%Leu/3%Glu-Me

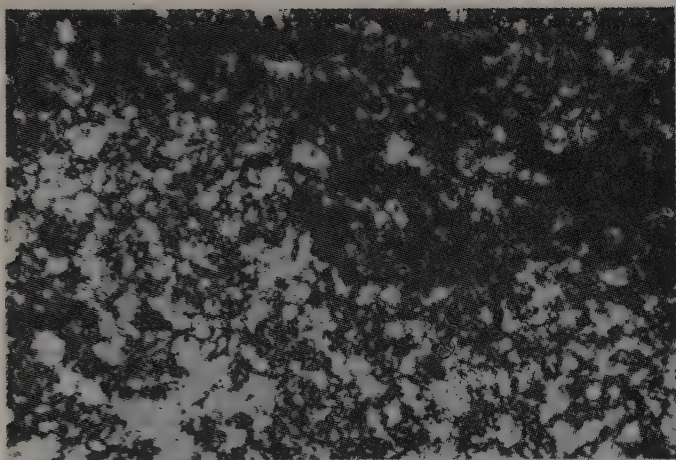


Abb. 6 Copolymeres 96%leu/4%Glu-Me

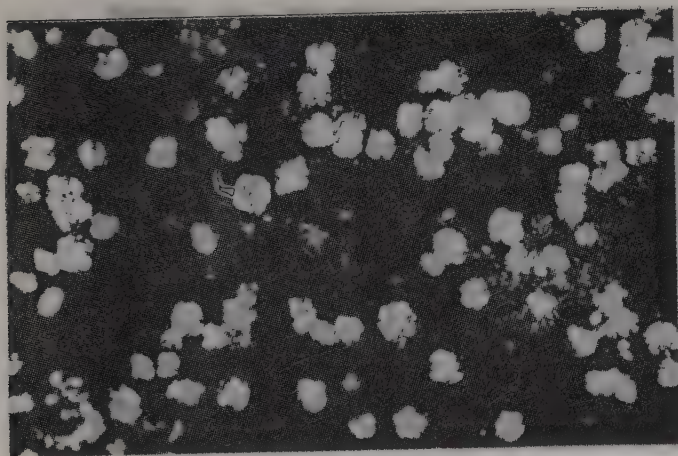


Abb. 7 Copolymeres 89%Leu/11%Glu-Me

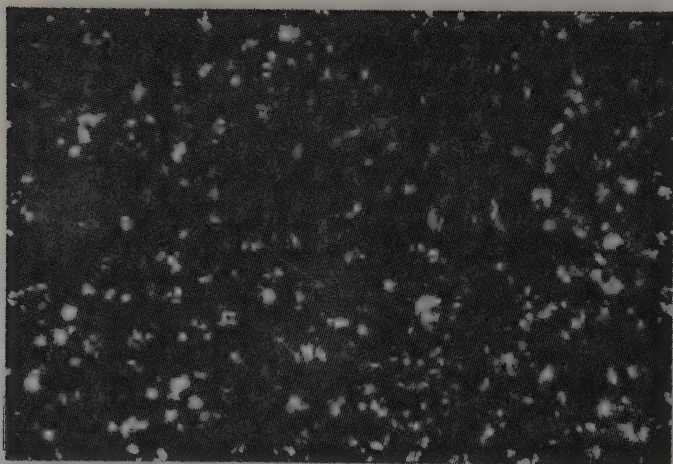


Abb. 8 Copolymeres 82%Leu/18%Glu-Me

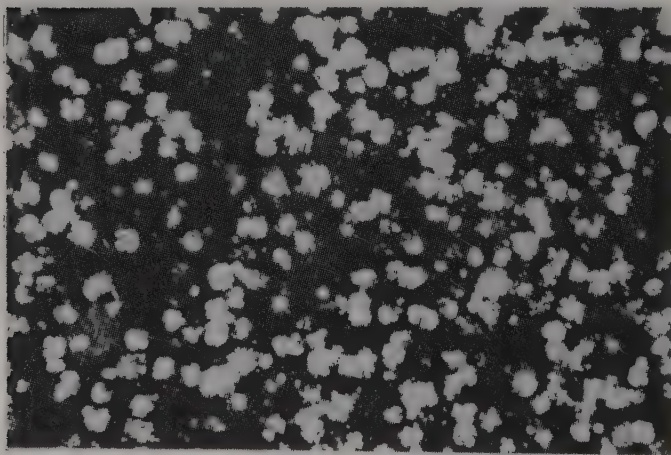


Abb. 9 Copolymeres 71%Leu/29%Glu-Me

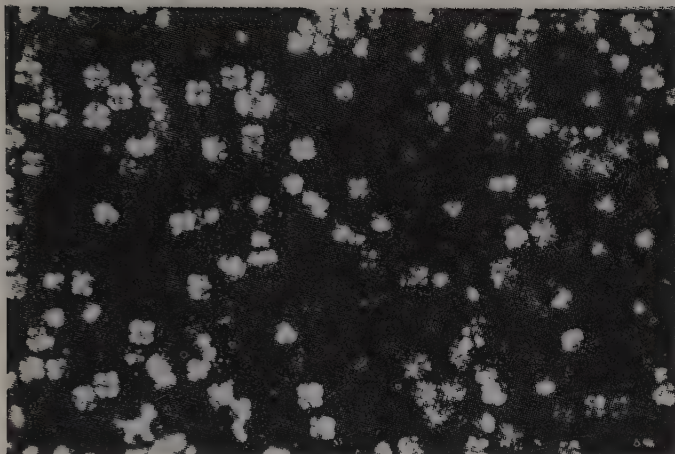


Abb. 10 Copolymeres 51%Leu/49%Glu-Me

Das Poly-L-Leucin zeigt große, zusammenhängende Nahstrukturen von jeweils parallel zueinander angeordneten Partikeln. Das Copolymere (97%Leu/3%Glu-Me) hingegen zeigt eine weitaus feinere Anordnung von unterschiedlich großen sphärolitartigen Gebilden. Bei allen anderen Proben bleibt die Form der Sternchen erhalten, jedoch mit der Tendenz, weniger kompakte Aggregate zu bilden.

Die Proben wurden aufgeheizt, um die Temperatur zu bestimmen, bei der die Aggregate der lyotropen Systeme entassoziert wurden.

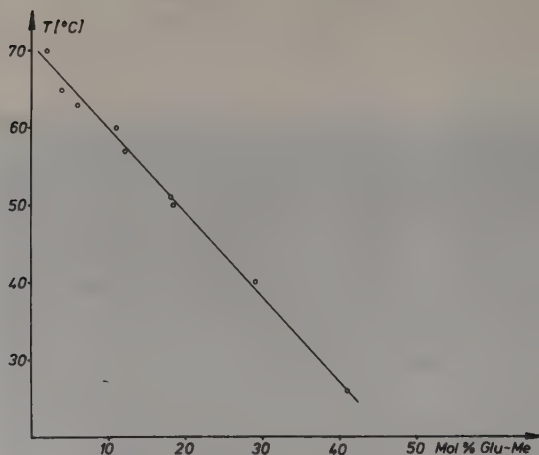


Abb. II Zersetzungstemperaturen der doppelbrechenden Anteile in Abhängigkeit vom L-Glutaminsäure- γ -Methylestergehalt.

Poly-L-Leucin zeigte im Temperaturbereich bis zu 70°C ebenso wie das Copolymere (97%Leu/3%Glu-Me) keine Zersetzung. Nach langsamem Abkühlen auf Zimmertemperatur zeigt lediglich das Copolymere (82%Leu/18%Glu-Me) die erneute Ausbildung von doppelbrechenden Aggregaten.

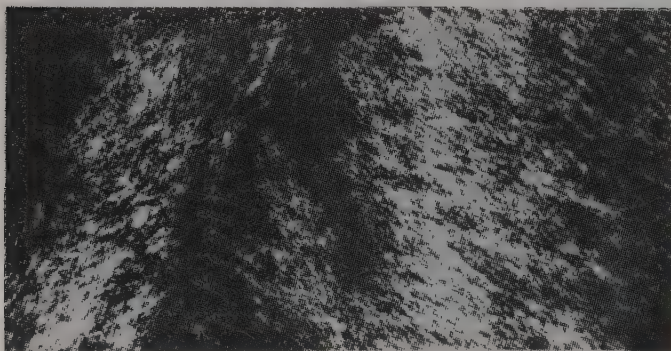


Abb. I2 Copolymeres(82%Leu/18%Glu-Me)nach Aufheizen auf 65°C und Abkühlen auf Zimmertemperatur

Diese sind aber nicht mehr sphärolitartig, sondern sie bilden große "Stränge" von flüssigen Kristallen beziehungsweise Mesophasen. Nach HOSEMANN(26) gilt für diese Begriffe in neuerer Zeit der umfassendere Oberbegriff "Parakristalle". Wird der Teilchendurchmesser der Parakristalle gegen den Gehalt an L-Glutaminsäure- γ -Methylester aufgetragen, so ergibt sich eine schwach abfallende Gerade.

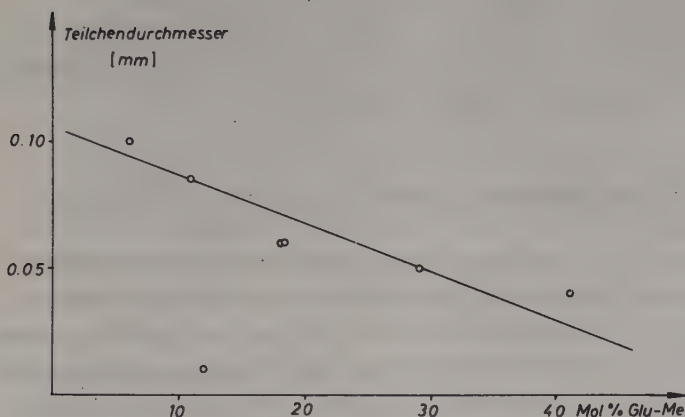


Abb. 13 Teilchendurchmesser der Parakristalle gegen den Gehalt an Glu-Me

Poly-L-Glutaminsäure- γ -Benzylester-Gel dagegen hat keine doppelbrechenden Eigenschaften mehr. Die Abnahme der doppelbrechenden Eigenschaften vom Poly-L-Leucin über die Copolymeren mit L-Glutaminsäure- γ -Methylester bis zum Homopolymeren Poly-L-Glutaminsäure- γ -Benzylester kann als ein Maß für die Homogenität der Polymerisate interpretiert werden. Poly-L-Leucin (Polymerisat IIa) ist stark inhomogen. Mit wachsendem Einbauverhältnis von L-Glutaminsäure- γ -

Methylester nimmt die Größe der sphärolitartigen Gebilde stetig ab, bis schließlich der homopolymere Poly-L-Glutaminsäure- γ -Benzylester keine optische Doppelbrechung mehr aufweist. Das bedeutet nichts anderes, als daß mit abnehmendem Molekulargewicht die Homogenität der Polymergele zunimmt. Somit ist auch eine Abnahme der Temperatur, bei der die Substanzen optisch isotrop werden, von Poly-L-Leucin und seinen Copolymeren mit wachsendem Einbauverhältnis von L-Glutaminsäure- γ -Methylester zu verstehen. Dieses Verhalten steht im Einklang zu den ermittelten Molekulargewichten (vgl. 3.1.1.) als auch zu den Ergebnissen der rheologischen Untersuchungen (vgl. 3.1.2.).

2.3.3. Röntgenweitwinkeluntersuchungen an Polymergel

Ein Gel steht in seinen Eigenschaften als Zwischenstufe zwischen Flüssigkeit und Festkörper (vgl. 2.3.2.) und stellt einen besonderen Zustand kolloider Systeme im Gegensatz zu den flüssigen Solen dar. Die disperse Phase bildet ein räumliches Netzwerk aus, wobei sich das Dispersionsmittel zwischen seinen Maschen befindet. Als Definition des Gels sei die Kohärenz der dispergierten Substanzen und des Dispersionsmittels in den Vordergrund gestellt. Das Kennzeichen der Kohärenz liegt darin, daß man von einem Punkt des Netzes zu irgendeinem anderen Punkt gelangen kann, ohne das Netz zu verlassen - ohne also durch das Dispersionsmittel hindurch zu müssen. (27) Dasselbe gilt für das Dispersionsmedium.

Die thermodynamischen Zustandsfunktionen der Gele (U, F, G, S) sind wie bei Festkörpern abhängig von Dehnungs- und Spannungszuständen - eine Eigenschaft, die Flüssigkeiten nicht besitzen. Andererseits sind die Gele in der Lage,

unter der Einwirkung äußerer Kräfte zu fließen, was wiederum Festkörpern nicht ohne weiteres möglich ist.

Das Netzwerk der Gele wird durch Haftpunkte zusammengehalten. Die Art der energetischen Wechselwirkungen an den Haftpunkten bestimmt, um welche Art von Gelen es sich handelt. Für Nebenvalenzgele, wie in unserem Fall, kommen Dipol-Dipol Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Dispersionskräfte in Frage.

Im Kristall sind die Teilchen regelmäßig in der Form eines Gitters angeordnet. In der flüssigen Phase dagegen wird eine Anordnung gegeben sein, die zwischen den kristallinen und der gasförmigen Phase anzutreffen ist. (28)

Empirisch ist bekannt, daß die Dichten von Flüssigkeit und Festkörper, die sich im Gleichgewichtszustand befinden, nur wenig unterschiedlich sind. Daraus aber ist zu schließen, daß gleich viele Teilchen pro Volumeneinheit in beiden Phasen vorhanden sein müssen, und die Teilchenabstände annähernd identisch sind. Aus diesem Befund aber kann geschlossen werden, daß die Valenz- und Wechselwirkungskräfte in der flüssigen Phase ähnlich denen der festen Phase sein werden und somit das Bestreben haben, einen Ordnungszustand aufzubauen.

Eine Reihe von Gelen (Nebenvalenzgele wie Gelatine, Kollagen, Myosin etc.) erzeugen deutliche Röntgeninterferenzen und deuten damit das Vorhandensein kristallitartiger orientierter Bereiche im Gelgerüst an.

Aus diesem Grunde ist es naheliegend, die "Flüssigkeitsstruktur" des Polymergels mit der Röntgenbeugung zu untersuchen, insbesondere da Poly-L²Leucin als Helixbildner bekannt ist.

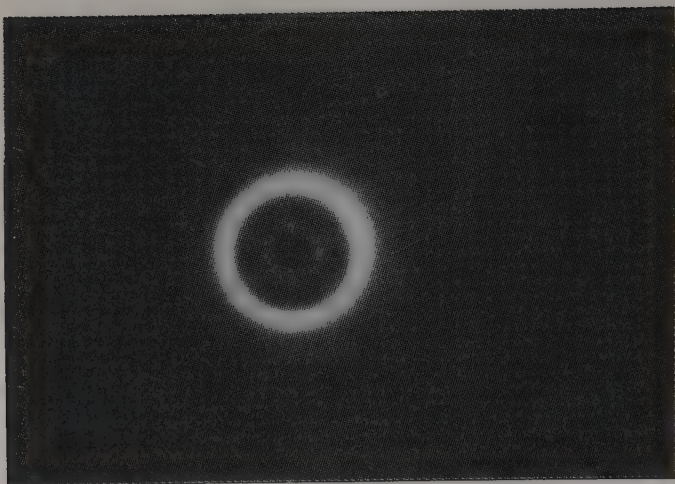


Abb. I4 Röntgenbeugungsaufnahme des gealterten Poly-L-Leucin-Gels (Polymerisat IIa)

Erwartungsgemäß zeigt das Poly-L-Leucin-Gel einen scharf gezeichneten ($d(\text{\AA})=5.2$) und einen "verwaschenen" Reflex ($d(\text{\AA})=7.3$). Beim Kristall werden scharfe Reflexe beobachtet, die auf Grund der Existenz der Netzebenen sich durch den ganzen Festkörper fortsetzen. Bei einer Gel-Aufnahme muß man dagegen mit weniger stark strukturierten Reflexen rechnen, da der Nahordnungsbereich eine viel kleinere Ausdehnung als im Kristall besitzt. Dennoch aber erlaubt die Röntgenweitwinkelaufnahme folgende Aussage:

Beide Reflexe müssen der α -helicalen Konformation zugeordnet werden.

Der für die β -Faltblattstruktur wichtige $7\text{\AA}$ - bzw. $3.3\text{\AA}$ -Reflex ist vom Untergrund kaum zu unterscheiden.

2.3.4. Infrarot-Untersuchungen an Polymergel

Zur weiteren Strukturaufklärung (vgl. 2.3.1.) wird die Infrarotspektroskopie herangezogen (29,30).

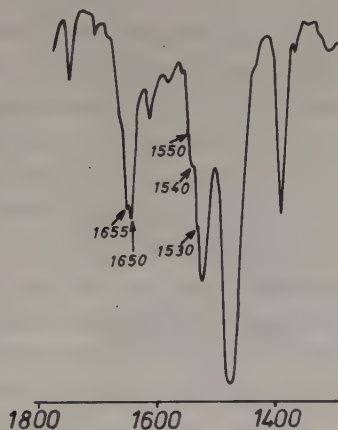


Abb. 15 Infrarot-Spektrum des homopolymeren Poly-L-Leucin-Gels

Die Banden bei 1530 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} und bei 1550 cm^{-1} sind nur sehr schwach ausgeprägt. Dagegen sind die Banden bei 1651 cm^{-1} und 1655 cm^{-1} recht deutlich zu sehen. Die Banden können wie folgt zugeordnet werden:

Bei 1655 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} liegen die Amid I Banden, die durch $\text{C}=\text{O}$ Valenzschwingungen verursacht werden, wobei die erste für α -helicalen und die zweite für Knäuelanteil steht. Die Amid II Banden (N-H Deformationsschwingungen)

liegen bei 1540 cm^{-1} und 1530 cm^{-1} . Die erste wird einer α -Helix und die zweite - kaum zu beobachtende - einer β -Faltblattstruktur zugeordnet.

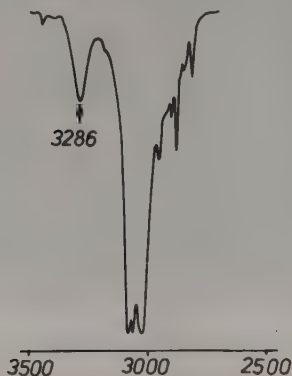


Abb. 16 Infrarot-Spektrum des homopolymeren Poly-L-Leucin-Gels

Die Amid A Bande ist bei 3286 cm^{-1} zu beobachten und wird durch N-H Valenzschwingungen verursacht. Alle Informationen des IR-Spektrums von Polymergel deuten darauf hin, daß die Probe fast ausschließlich α -helicale Strukturmerkmale trägt. Lediglich die kaum ausgeprägte Amid II Bande bei 1530 cm^{-1} scheint auf einen recht geringen Anteil von β -Faltblattstruktur hinzudeuten. Ganz sicher ist, daß (wie auch nach 2.3.I.) der α -helicale Konformationstyp absolut dominant ist, und die β -Faltblattstruktur Anteile - wenn überhaupt - an der unteren Erfassungsgrenze beider Untersuchungsmethoden liegen muß.

3. Charakterisierung der Polymerlösungen

3.1. Untersuchungen an Polymerlösungen

3.1.1. Molekulargewichtsbestimmung

Sind in einem Medium der Dichte ρ_1 Teilchen der Dichte ρ_2 dispergiert, so neigen sie unter dem Einfluß der Erdbeschleunigung g zum sedimentieren. (31) Unterhalb von einer bestimmten Teilchengröße ($\approx 1000 \text{ \AA}$ ϕ) wirkt die Brown'sche Molekularbewegung und die dadurch bedingte Rückdiffusion der Sedimentation entgegen. Das heißt, Kolloide und echte Lösungen sedimentieren nicht unter der Einwirkung von g . Durch Erhöhung des Schwerfeldes kann man Sedimentation auch für kolloide- und niedermolekulare Substanzen erzwingen.

Aus der Sedimentationsgeschwindigkeit kann man nicht nur Rückschlüsse auf die Masse sondern auch auf die Größe und Gestalt der Molekeln ziehen.

Für die Wanderungsgeschwindigkeit einer bestimmten Teilchensorte gilt:

$$\frac{dx}{dt} = s\omega^2 x$$

wobei x der Abstand der wandernden Teilchen von der Rotorachse angibt, s ist die Sedimentationskonstante (Svedberg-Konstante) und wird meist auch als eine charakteristische Konstante für eine Molekülart angegeben. s ist in den meisten Lösungen nicht nur vom Molekulargewicht sondern auch von der Molekülform und der Konzentration der Lösung abhängig. ω ist ein Maß für die Kreisfrequenz.

Die Sedimentation erfolgt nur über eine kurze Wegstrecke, beschleunigt, und geht sehr schnell in ein mit konstanter Sinkgeschwindigkeit erfolgendes Sedimentieren über.

Den die bei der Sedimentation auftretende Reibung charak-

terisierenden Reibungskoeffizient F ermittelt man aus Diffusionsmessungen, da man annehmen kann, daß er bei Sedimentation und Diffusion etwa gleich groß ist.

Für die Diffusionskonstante gilt:

$$D = \frac{R \cdot T}{N_L \cdot F}$$

wobei für den Reibungskoeffizienten F zu setzen ist:

$$F = 6\pi \eta r$$

mit der Viskosität η und dem Teilchenradius r .

Durch Einsetzen und Umformen erfolgt schließlich die Swedberg-Gleichung:

$$M = \frac{R T s_0}{D_0 (1 - \nu_{LM})}$$

Hierbei sind s_0 und D_0 auf c_0 extrapolierte Werte. Zur Bestimmung von M müssen folgende experimentelle Größen bestimmt werden:

Das spezifische Volumen ν , die Dichte des Lösungsmittels ρ_{LM} , die Diffusionskonstante D und die Sedimentationskonstante s .

Nach dieser Methode werden die Molekulargewichte mit der Ultrazentrifuge ermittelt.

Die Abbildung zeigt, daß mit steigendem Einbauverhältnis von L-Glutaminsäure- γ -Methylester die Molekulargewichte abnehmen. Die ermittelten Molekulargewichte liegen im Bereich zwischen 400.000 und 50.000.

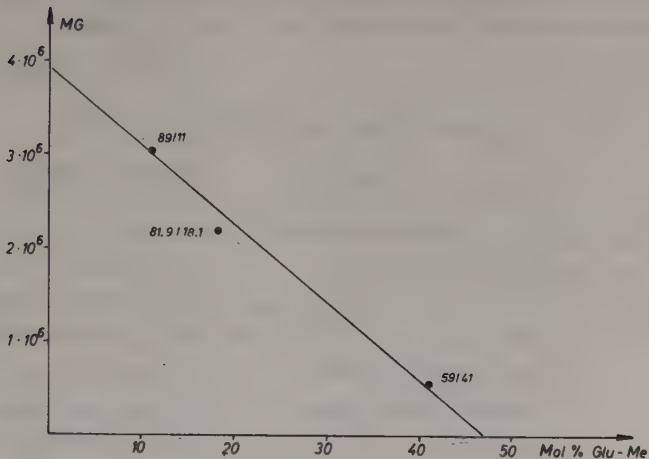


Abb. I7 Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge der Copolymeren (Leu/Glu-Me) in Abhängigkeit des Glutamat-Gehaltes

3.1.2. Rheologische Untersuchungen

Wegen der Bedeutung des rheologischen Verhaltens für die Spinnbarkeit der Polymerlösungen haben wir die dargestellten Polymerisate mit einem Rotationsviskosimeter untersucht. Da - wie NOGUCHI et al festgestellt haben - Poly-L-Leucin-Systeme bei 50°C eine Gel-Sol-Umwandlung erleiden, werden die Messungen bei 51°C durchgeführt.

Es wurde ein Rotationsviskosimeter vom Couette-Typ benutzt, bei dem sich ein Rotor gegen einen Stator bewegt. Zwischen dem Rotor und dem Stator befindet sich die vis-

koses Lösung. Ist der Spalt zwischen Rotor und Stator genügend eng, so bleibt das Geschwindigkeitsgefälle über den ganzen Abstand konstant.

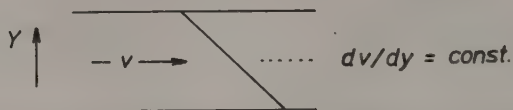


Abb. 18 Definition des Geschwindigkeitsgefälles dv/dy bei einer Strömung mit der Geschwindigkeit v zwischen zwei parallelen Platten beziehungsweise zwischen einem Stator und einem Rotor.

Das Geschwindigkeitsgefälle gibt also die Änderung der Geschwindigkeit von zwei vorbeifließenden Schichten mit dem Abstand vertikal zur Strömungsrichtung an.

Für das Fließverhalten gilt in einem gewissen Bereich von $\dot{\gamma}$ näherungsweise:

$$\dot{\gamma} = K \tau^m$$

wobei $\dot{\gamma}$ die Schergeschwindigkeit im Spalt zwischen Rotor und Stator ist, gegeben durch $\dot{\gamma} = \text{Geometriefaktor} \cdot n$ mit n Umdrehungen des Rotors pro Minute. K ist die Fließkonstante und τ ist die Schubspannung an der Wand, gegeben durch $\tau = \text{Geometriefaktor} \cdot a \cdot s(\text{skt})$ mit der Apparatekonstante $a = 0.454 \frac{\text{p} \cdot \text{cm}}{\text{skt}}$. m ist der Fließexponent.

Wenn $m=1$ ist, so liegt Newtonsches Fließverhalten der Lösung vor, da

$$\eta = \frac{1}{K} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\text{Schubspannung}}{\text{Schergeschwindigkeit}}$$

die Viskosität also von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ unabhängig ist.

Dies folgt auch aus der durch Einsetzen in die logarithmische Beziehung

$$\log \tau = \log K + m \log \dot{\gamma}$$

erhaltene Gleichung.

$$\log \eta = - \left[\frac{1}{m} \log K + \frac{m-1}{m} \log \dot{\gamma} \right]$$

Ist m dagegen größer als 1, so ist η eine Funktion von $\dot{\gamma}$ und es liegt dann also Strukturviskosität der Lösung vor. Der Fließexponent m ist allerdings selbst von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ abhängig. η und m beschreiben also das Fließverhalten.

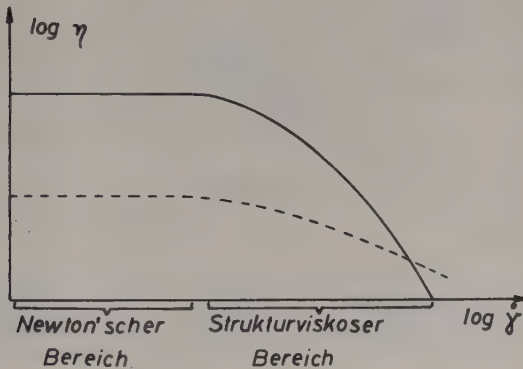


Abb. 19 Prinzipskizze

Diese sind nicht unabhängig voneinander (32, 33), was zur Folge hat, daß die Flüssigkeit mit niedrigem η (gestrichelte Kurve) einen kleineren m -Wert aufweist.

Dieser Zusammenhang wird später zu einer Abschätzung der aus den rotationsviskosimetrischen Messungen nicht direkt

erhältlichen η -Werten verwendet werden.

Zunächst betrachten wir die $\ln n / \ln s$ Auftragung.

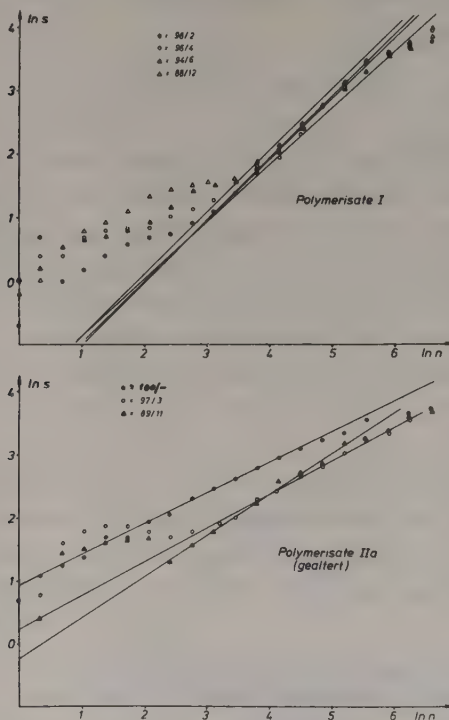


Abb. 20 Rotationsviskosimetrisch ermittelte Fließkurven von Poly-L-Leucin und L-Leucin/Glutaminsäure- γ -Methylester-Copolymeren

Alle kurven verlaufen im mittleren Bereich linear. Bei kleineren n -Werten ist jedoch bei allen Proben eine Abweichung vom linearen kurvenverlauf zu beobachten. Das bedeutet, daß bei einer Änderung der Schubspannung die Einstellung des dazugehörigen Geschwindigkeitsgefälles beziehungsweise der

entsprechenden scheinbaren Viskosität eine merkliche Einstellungszeit erfordert. Das bedeutet nichts anderes, als daß die scheinbare Viskosität noch zeitabhängig ist. In Bezug auf die Fließkurven heißt dies, daß die scheinbare Viskosität bei konstanter Schubspannung beziehungsweise bei konstantem Geschwindigkeitsgefälle mit zunehmender Zeit abnimmt. Man spricht dann von thixotropen Flüssigkeiten.

Thixotropes Verhalten (34,35) wird als zeitabhängiges Zusammenbrechen von Ordnungszuständen gedeutet. Bei größeren n -Werten ist dieser Effekt nicht mehr zu beobachten, das heißt, die effektiven scheinbaren Viskositäten beziehungsweise Geschwindigkeitsgefälle stellen sich momentan ein. Die Abweichung vom linearen Verlauf bei größeren Schergeschwindigkeiten werden später diskutiert. Die Lösungen der im geschlossenen Gefäß dargestellten und frisch dekomprimierten Polymeren I zeigen in 15%igen Lösungen Newton'sches Fließverhalten.

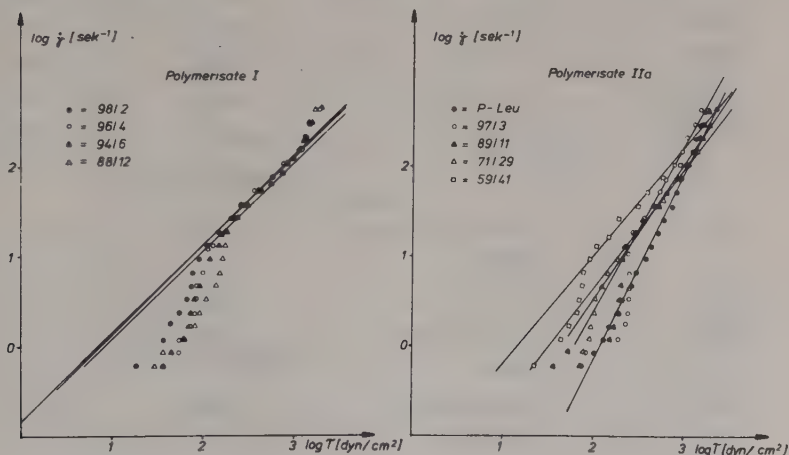


Abb. 2I Rotationsviskosimetrisch ermittelte Fließkurven von Leu und Leu/Glu-Me Copolymeren in $\log \tau / \log \eta$ -Auftragung.

Im Gegensatz zu den Polymerisaten I mit Newton'schen Fließverhalten zeigen die gealterten Polymerisate IIa Strukturviskosität. Sowohl die Lösungen der Polymerisate I als auch IIa werden unmittelbar vor der Messung bei 51°C druckfiltriert. Die Polymerlösungen I lassen sich rückstandslos filtrieren, während die Lösungen von IIa bei der Druckfiltration stark entmischen, wobei der größte Teil des Polymeren auf der Fritte zurückbleibt und eine verdünnte Lösung von offensichtlich nicht vernetzten Molekülen das Filtrat bildet. Diese Lösungen bilden jedoch im Unterschied zu denen der frisch dekomprimierten Polymeren I unterhalb von 51°C Gele.

Tabelle 2:

Polymerisate I			
Mol% Leu	Außerer Zu-	Konzentra-	Fließex-
Mol% Glu-Me	stand der Po-	tion C(%)	ponent m
	lymerlösungen		bei 51°C
	bei 20°C		
98/2	viskose Lösung	1,5	1,02
96/4	"	1,5	1,02
94/6	"	1,5	1,02
88/12	"	1,5	1,02
82/18	"	1,5	1,02
Polymerisate IIa			
100/-	Gel, trüb, heterogen	0,25	2,07
97/3	"	0,50	1,87
89/II	Gel, homogen, klar	1,42	1,52
71/29	hochviskose Lösung	1,50	1,33
59/4I	"	2,44	1,21

Bemerkenswert ist, daß bei den Polymerisaten IIa der Fließexponent m bei Poly-L-Leucin ($m=2.07$) mit der Konzentration $c=0.25\%$ auf $m=1.21$ bei dem Copolymeren 59/41 abnimmt, obwohl die Konzentration fast um den Faktor 10 ($c=2.44$) zugenommen hat. Daraus kann geschlossen werden, daß die m -Werte viel stärker vom Gehalt an L-Glutaminsäure- γ -Methylester in den Copolymeren abhängen als von der Konzentration. Dieses Verhalten der Proben IIa äußert sich auch im Aussehen der Lösungen bei Zimmertemperatur. Die Fließexponenten m der Newton'schen Lösungen des Polymeren I ergeben als Funktion des L-Glutaminsäure- γ -Methylester-Gehaltes eine leicht abfallende Gerade.

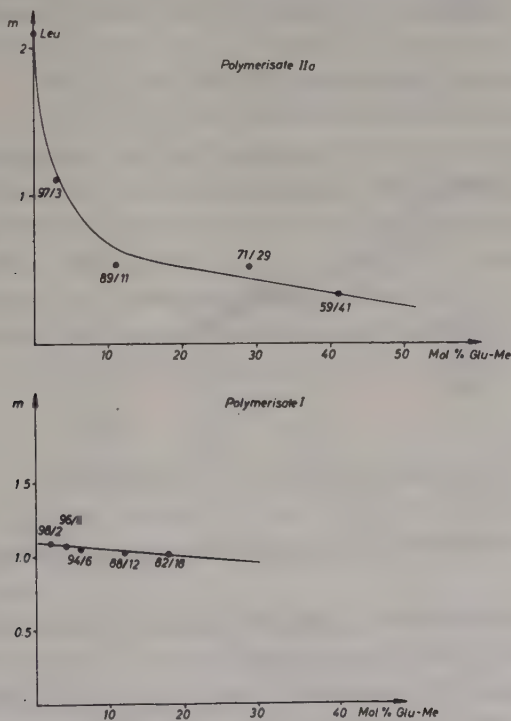


Abb. 22 Fließexponent m gegen Glu-Me-Gehalt

Dagegen ergibt die gleiche Auftragung für die strukturviskosen Lösungen der Polymerisate IIa einen stark abfallenden Kurvenast.

Zur Abschätzung der η_0 -Werte werden die Meßergebnisse in $\log \dot{\gamma} / \log \eta$ -Diagrammen dargestellt.

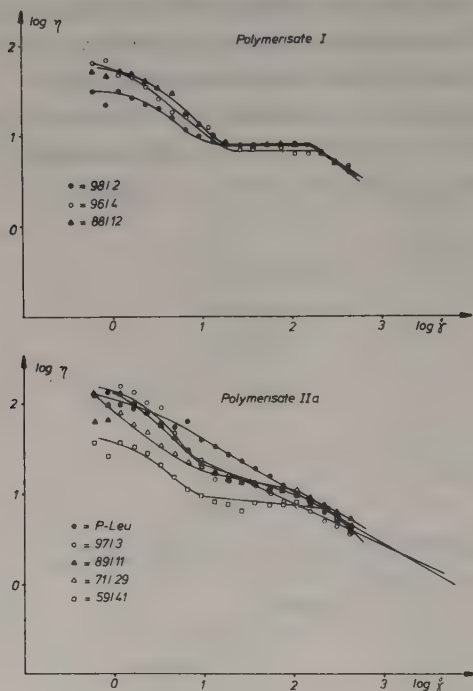


Abb. 23 Abhängigkeit von $\log \eta$ vom Schergefälle $\log \dot{\gamma}$

Für die Polymerlösungen I mit Newton'schem Fließverhalten verlaufen die Kurven im mittleren Bereich annähernd parallel zur Abszisse und weisen bei Extrapolation auf Null die gleichen η_0 -Werte auf. Dagegen zeigen die strukturviskosen

Lösungen der Polymerisate IIa im mittleren Bereich Geraden mit unterschiedlichen Steigungen. Extrapoliert man wiederum gegen Null, so erhält man die entsprechenden η -Werte. Für Poly-L-Leucin liegt er am höchsten und nimmt mit steigendem Einbauverhältnis von L-Glutaminsäure- γ -Methylester in den Copolymeren ab. Dieses Verhalten steht durchaus im Einklang mit den ermittelten Molekulargewichten der Polymerisate (vgl. 3.1.1.).

Ein gemeinsames Merkmal der Newton'schen und der strukturoviskosen Lösungen (s. Abb 27) ist, daß alle Kurven bei $\log \approx 2.17$ gegen die Abzisse abbiegen und sich schneiden. Das Bemerkenswerte ist, daß im Abknickungsbereich die Kurven der Polymerisate I und IIa näherungsweise aufeinanderfallen. Der Grund dafür muß also in allen Fällen der gleiche sein:

Durch die Scherbeanspruchung im Rotor wird in der Lösung Kristallisation induziert, was nichts anderes als eine Entmischung der Meßlösungen bedeutet und einen Viskositätsabfall zur Folge hat. Wenn die Entmischung bei $\log \approx 2.17$ stattfindet, so entspricht dies einer zugehörigen Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma}_{\text{Ent.}} \approx 90 \text{ sec}^{-1}$. Dieser Befund ist deshalb von Belang, weil beim Spinnprozeß in den Düsenöffnungen erhebliche Schergeschwindigkeiten auftreten. Sie errechnen sich nach der Formel

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

wobei Q der Volumenausstoß an Spinnlösung pro Minute und R der Radius der Düsenöffnungen ist. Da 50-Loch-Düsen verwendet werden und der Volumenausstoß 1.5 ml/min beträgt, erhält man

$$Q \approx \frac{1.5 \text{ cm}^3/\text{min}}{50}$$

und

$$\dot{\gamma}_w \approx 7000 \text{ sec}^{-1}.$$

Demnach sollte also beim Durchtritt der Spinnlösung durch die Düsenlöcher scherinduzierte Entmischung auftreten, was zur Folge hätte, daß es zum Auspressen des Lösungsmittels beziehungsweise einer sehr verdünnten Lösung und zum Verstopfen der Düsen kommen sollte.

Da aber die Spinnlösungen durch einen 5%igen Zusatz von Dichloressigsäure zu 7.5%igen benzolischen Polymerlösungen der Polymerisate I hergestellt werden, wird das Fließverhalten einer dieser Spinnlösungen in einem Rotor mit kleinerem Spalt ermittelt.

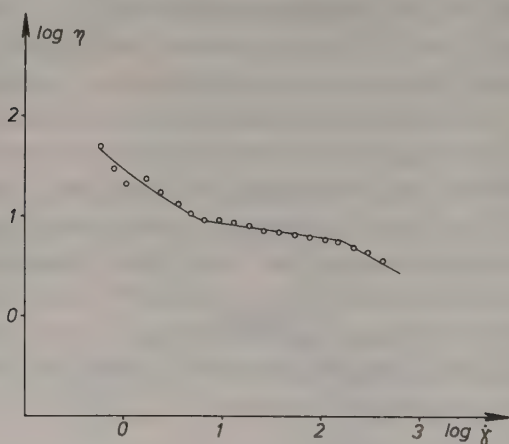


Abb. 24 Abhängigkeit von $\log \eta$ vom Schergefälle $\log \dot{\gamma}$ einer Spinnlösung

Die Kurve zeigt, daß ebenfalls ein Abknicken vom linearen Verlauf bei $\log \dot{\gamma} \approx 2.17$ zu beobachten ist. Das heißt, das entsprechende $\dot{\gamma}_{\text{Ent.}} \approx 1000 \text{ sec}^{-1}$. Dieser Befund besagt, daß durch den Zusatz von Dichloressigsäure die scherinduzierte Entmischung um etwa den Faktor 10 zu höheren Werten hin verschoben wird.

Zusammenfassend sei gesagt:

Die benzolischen Meßlösungen der Polymerisate I und IIa werden bei einer Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma}_{\text{Ent.}} \approx 90 \text{ sec}^{-1}$ durch scherinduzierte "Kristallisation" entmischt. Das Fließverhalten der Dichloressigsäure-haltigen Spinnlösung zeigt bei $\dot{\gamma}_{\text{Ent.}} \approx 1000 \text{ sec}^{-1}$ Entmischung.

Wenn auch beim Verspinnen in den Düsenöffnungen noch höhere Schergeschwindigkeiten bis zu etwa 7000 sec^{-1} auftreten dürften, so ist es doch bemerkenswert, daß durch den Zusatz von 5% Dichloressigsäure zu den benzolischen Polymerlösungen die kritische Schergeschwindigkeit, bei der Entmischung der Lösungen eintritt, um etwa eine Zehnerpotenz nach höheren Werten verschoben wird. Da in der Düse das nochmals um den Faktor 7 höhere Schergefälle von $\dot{\gamma}_{\text{Ent.}} \approx 7000 \text{ sec}^{-1}$ für jedes durchtretende Volumenelement nur sehr kurzzeitig auftritt, wäre es vorstellbar, daß hierbei im Vergleich zu den sehr viel längeren Meßzeiten im Rotationsviskosimeter trotzdem keine Entmischung auftritt.

3.1.3. Kapillarviskosimetrische Untersuchungen

Bei den Molekülen der hier untersuchten Polymeren handelt es sich (vgl. 2.3.3., 2.3.4.) um reine α -Helices mit den bekannten Abmessungen (3.6 Aminosäurereste/Windung, $5.1 \text{ \AA}$ Ganghöhe, Mol.-Gew. des Leucinrestes 113). Mit diesen Werten ergibt sich aus den Molekulargewichten (vgl. 3.1.1.) eine Länge von $5000 \text{ \AA}$ (Durchmesser ca. $20 \text{ \AA}$) für das Poly-L-Leucin. Dagegen ergibt sich für das Copolymere mit dem Molekulargewicht 50 000 nur noch eine Länge von $\approx 500 \text{ \AA}$. Es liegen also extrem anisometrische Teilchen vor, die annähernd doppelt so lang sein können wie die Moleküle des Tropokollagens mit $2800 \text{ \AA}$. Trotz dieser Länge handelt es sich um

weitestgehend starre, stäbchenförmige Teilchen, da die α -Helix durch die intrachainaren Wasserstoffbrückenbindungen gegen Verbiegungen stabilisiert ist.

Mit Hilfe des Ubbelohde-Viskosimeters wurden die reduzierten Viskositäten und die Viskositätszahl ermittelt.

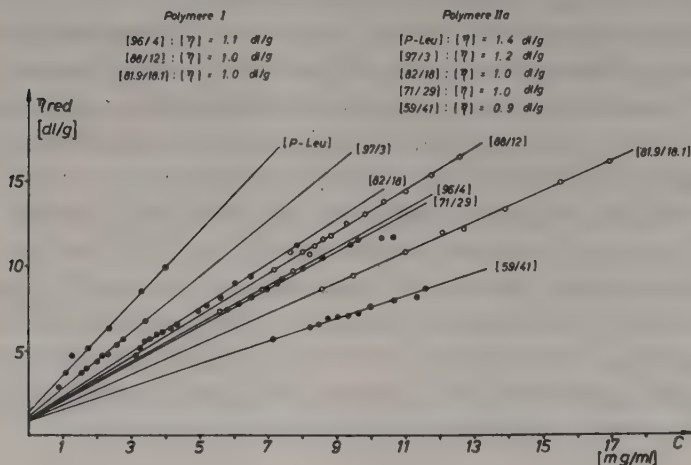


Abb. 25 η red-c-Diagramme von Poly-L-Leucin und seinen Copolymeren mit L-Glutaminsäure- γ -Methylester. Die Zahlen an den Geraden geben das Verhältnis von Leucin zu Glu-Me an.

Das Diagramm läßt deutlich folgende Tendenz beim Verlauf der Geraden erkennen:

Mit steigendem Einbauverhältnis an L-Glutaminsäure- γ -Methylester in den Copolymeren nehmen die Steigungen der Geraden ab. Dies steht im Einklang mit den rheologischen Untersuchungen (vgl. 3.1.2.). Die Anisometrie der Moleküle beeinflusst entscheidend die Viskosität der Lösungen. Die Abhängigkeit der Neigungen der η red-c-Geraden vom Gehalt an L-Glutaminsäure- γ -Methylester kann sowohl auf die mit

steigendem Anteil an L-Glutaminsäure- γ -Methylester einhergehende Abnahme des Molekulargewichtes und somit der Anisometrie als auch auf eine Änderung der Solvation durch zunehmenden Gehalt an L-Glutaminsäure- γ -Methylester zurückgeführt werden.

Der in der bekannten Huggins'schen Beziehung(36) auftretende Term $K_H \cdot [\eta]^2$ entspricht dem zweiten Virialkoeffizienten in der in eine Reihe entwickelten van't Hoff'schen Beziehung für den osmotischen Druck(37,38):

$$\eta_{red} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c + \dots$$

Da aber durch die hohe Polarisierbarkeit des Benzols und des polaren Charakters der L-Glutaminsäure- γ -Methylester-Seitengruppen eher eine stärkere Solvation mit zunehmendem Gehalt an L-Glutaminsäure- γ -Methylester stattfinden sollte, ist wahrscheinlich die abnehmende Anisometrie der Teilchen für den flacheren Verlauf der Geraden verantwortlich. Dies bedarf aber noch weiterer Klärung.

Tabelle 3: Viskositätszahl $[\eta]$, Huggins-Konstante K_H und 2. Virialkoeffizient $K_H [\eta]^2$ von Poly-L-Leucin und dessen Copolymeren mit L-Glutaminsäure- γ -Methylester in benzolischer Lösung bei 51°C.

Probe(Polymerisate I)	$[\eta]$	K_H	$K_H [\eta]^2$
P - Leu	1.05	1.01	1.11
Leu/Glu-Me 88/I2	0.95	1.36	1.23
Leu/Glu-Me 82/I8	1.00	0.89	0.89

Probe(Polymerisate IIa)	$[\eta]$	K_H	$K_H [\eta]^2$
P - Leu	1.40	1.09	2.13
Leu/Glu-Me 97/3	1.15	1.24	1.64
Leu/Glu-Me 82/18	1.06	1.23	1.30
Leu/Glu-Me 71/29	0.95	1.21	1.10
Leu/Glu-Me 59/41	0.90	0.82	0.66

In Tabelle 3 sind neben den Werten für $[\eta]$ auch die der Huggins-Konstanten K_H und die Produkte $K_H [\eta]^2$ für die Polymerisate I und IIa aufgeführt. Wie zu erkennen ist, durchläuft K_H bei den Proben Polymerisate IIa mit zunehmendem Gehalt an L-Glutaminsäure- γ -Methylester ein Maximum, während $K_H [\eta]^2$ monoton abnimmt.

3.2. Konformationsuntersuchungen

Die periodische Konformation der α -Helix, wie sie beim Poly-L-Leucin und dessen Copolymeren mit L-Glutaminsäure- γ -Methylester vorliegt, kann oberhalb einer bestimmten Temperatur in andere - oft, aber nicht zwangsläufig nicht periodische - Konformationen übergehen. So können zum Beispiel beim Vorliegen von Poly- α -Aminosäuren mit ionogenen Seitenketten gestrecktere Helices analog der Poly-Prolin II Helix entstehen, worauf KRIMM und TIFFANY(39) hingewiesen haben. Andererseits ist auch beim Vorliegen nicht periodischer Konformationen der vielfach verwendete Begriff "Knäuel" insofern unangebracht, da hierzu im allgemeinen die Vorstellung des statistischen Knäuels assoziiert wird. Dies ist aber bei Poly- α -Aminosäuren mit einiger Sicherheit aus sterischen und energetischen Gründen unzutreffend.

Dies folgt auch aus dem Ramachandran-Diagramm(40).

Aus diesen Gründen ist es zweckmäßiger, ganz allgemein von Ordnungs-Umwandlungen statt von Helix-Knäuel-Umwandlungen zu sprechen. Hierbei handelt es sich um kooperative Phänomene, das heißt, der Zustand eines Aminosäure-Segments beeinflusst den der beiden benachbarten, so daß sich eine derartige Umwandlung über eine ganze Folge von Segmenten erstreckt. Im Idealfall würden alle Aminosäurereste beim Erreichen einer bestimmten Temperatur aus dem Zustand A in den Zustand B übergehen. Dies würde einer Phasenumwandlung I. Ordnung entsprechen, und die dazugehörige Umwandlungskurve - die man zum Beispiel beim Auftragen der spezifischen Drehung gegen die Temperatur erhält - hätte einen stufenförmigen Verlauf. Tatsächlich aber erfolgt die Umwandlung in einem endlichen Temperaturintervall, das heißt, es liegt eine verschmierte Phasenumwandlung I. Ordnung vor. Man charakterisiert sie durch Angabe der Temperatur T_m bei der je die Hälfte der Reste im Zustand A bzw. B vorliegen, also durch den Mittelpunkt der Umwandlung und damit den Wendepunkt der signividen Umwandlungsphase. Nach ZIMM und BRAGG(41) kann man eine solche Umwandlung mit Hilfe der beiden Parameter s und σ thermodynamisch vollständig beschreiben.

Hierbei ist s die Gleichgewichtskonstante für die Überführung eines Aminosäurerestes aus dem "Knäuel"-Zustand A an das Ende einer bereits vorhandenen α -Helix, während σ die Gleichgewichtskonstante für die Keimbildung ist.

Nach APPLEQUIST(42) gilt für den Helixanteil f_H die Beziehung

$$f_H = \frac{1}{2} + (s-1)/2 [(1-s)^2 + 4\sigma s]^{-\frac{1}{2}}$$

Für den Mittelpunkt der Umwandlung ($f_H = 1/2$) folgt damit, daß $s = 1$ sein muß und damit der gesamte 2. Term mit dem die Kooperativität charakterisierenden Parameter σ entfällt. Deshalb kann man die Umwandlung bei T_m ($f_H = 1/2$) als normales chemisches Gleichgewicht betrachten.

Dann gilt

$$\ln s = \left[\Delta S/R - (\Delta H/RT) \right] = 0$$

bzw.

$$\Delta G = \Delta H - T_m \Delta S = 0$$

(ΔS = Umwandlungsentropie, ΔH = Umwandlungsenthalpie)
womit die Umwandlungstemperatur T_m thermodynamisch streng definiert ist.

$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

3.2.1. Kapillarviskosimeter

- a) Die Messungen wurden im Ubbelohde-Viskosimeter bei konstanter Dichloressigsäure-Konzentration in der benzolischen Poly-L-Leucin-Lösung als Funktion der Temperatur vorgenommen.

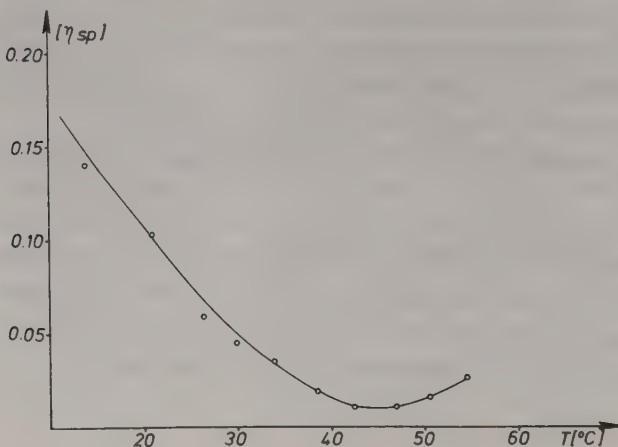


Abb. 26 Ordnungsumwandlung von Poly-L-Leucin in Benzol mit einem Gehalt von 10% Dichloressigsäure bei steigender Temperatur.

Die Abbildung 26 zeigt, daß die Lösung bei 10°C eine spezifische Viskosität von $[\eta]_{sp} = 0.18$ aufweist. Mit steigender Temperatur nimmt die spezifische Viskosität ab, bis sie bei ca. 45°C ein Minimum erreicht hat und danach wieder schwach ansteigt. Der abfallende Kurvenverlauf ist der Ordnungsumwandlung sowie einer Entassoziierung der α -Helices (vgl. 2.3.2. - Verweis auf optische Doppelbrechung) infolge der Zugabe von Dichloressigsäure zuzuordnen. Bei etwa 45°C mit 10% an Dichloressigsäure versetzter benzolischer Polymerlösung ist die Ordnungs-Umwandlung abgeschlossen.

In rein benzolischer Polymerlösung (vgl. 3.1.3.) liegen die Polypeptidketten in α -helicaler Konformation vor. Wie ebenfalls gesagt, muß berücksichtigt werden, daß es sich bei diesen Makromolekülen infolge ihrer Molekulargewichte um extrem anisometrische stäbchenförmige Teilchen handelt. Zugabe von Dichloressigsäure führt zu einer Zerstörung der α -helicalen Konformation. Bei Zugabe von 10% Dichloressigsäure wird möglicherweise ein Teil der α -Helices aufgeweitet. Wird dagegen außerdem noch die Temperatur erhöht, so erfolgt der kooperative α -Helix-Knäuel-Übergang im Sinne des "Alles oder Nichts - Prozesses".

b) Die Messungen wurden ebenfalls im Ubbelohde-Viskosimeter, jedoch bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom Gehalt an Dichloressigsäure in den benzolischen Poly-L-Leucin-Lösungen sowie an anderen Copolymeren mit L-Glutaminsäure- γ -Methylester durchgeführt.

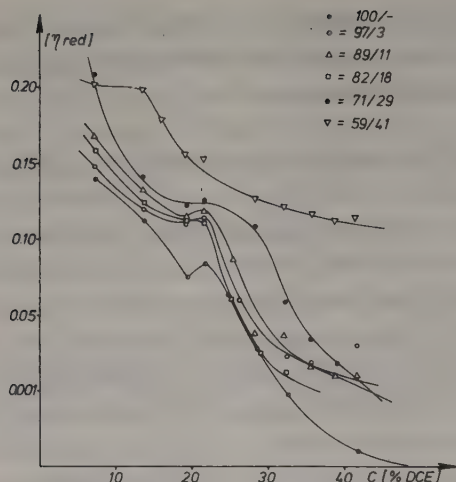


Abb. 27 Ordnungs-Umwandlung von Poly-L-Leucin und seinen Copolymeren mit L-Glutaminsäure- γ -Methylester in Benzol bei constanter Temperatur (51°C) und steigendem Dichloressigsäure-Gehalt

Der Abbildung ist die Abhängigkeit der spezifischen Viskosität von Poly-L-Leucin und seinen Copolymeren mit L-Glutaminsäure- γ -Methylester als Funktion des Dichloressigsäure-Gehaltes der benzolischen Polymerlösungen zu entnehmen. Es fällt auf, daß diese Kurven mit Ausnahme des Copolymeren mit 59 Mol% L-Leucin und 41 Mol% L-Glutaminsäure- γ -Methylester ein Maximum beziehungsweise eine Schulter aufweisen. Demgegenüber zeigt die spezifische Drehung als Funktion des Dichloressigsäure-Gehaltes (vgl. Abb. 28) einen monotonen Verlauf. Dies heißt aber, daß im gesamten Umwandlungsbereich, der durch die Änderung der spezifischen Drehung angezeigt wird, eine stetige Konformationsänderung der Polymer-Moleküle eintritt.

Andererseits aber liegt offensichtlich ein Teil der Polymer-Moleküle in Assoziaten vor, wie aus der Doppelbrechung im Polarisationsmikroskop (vgl. 2.3.2.) hervorgeht. Zugabe von Dichloressigsäure kann daher außer einer Konformationsänderung der α -Helices auch eine Entassoziatio hervor-rufen. Hierbei könnte durch die versteifende Solvation der Molekeln eine Zunahme des Volumenbruches φ der gelösten Makromoleküle eintreten, da die über Wasserstoffbrücken mit der Poly- α -Aminosäure assoziierte Dichloressigsäure relativ fest gebunden wird, daß heißt, daß die Solvathülle dem solvatisierten Makromolekül jeweils länger zugeordnet ist als einem Platzwechsel. Diese Erklärung von φ müßte aber eine Zunahme der spezifischen Viskosität zur Folge haben.

Tatsächlich kann man zeigen, daß durch die Zugabe von 23% Dichloressigsäure die optische Doppelbrechung der Poly-L-Leucin-Lösung verschwindet. Das Maximum der Poly-L-Leucin-Kurve liegt bei 22% Dichloressigsäure, daß heißt, daß ein Erlöschen der optischen Doppelbrechung erst um 1% zur höheren Konzentration hin verschoben eintritt. Dies ist - durch äußere Einflüsse bedingt - auf eine weitere Alterung des Polymerisates zurückzuführen.

3.2.2. Polarimeter(43,44)

Die spezifische Drehung der Makromoleküle wurde bei konstanter Temperatur und steigendem Prozentgehalt an Dichloressigsäure in der benzolischen Poly-L-Leucin-Lösung mit dem Polarimeter verfolgt.

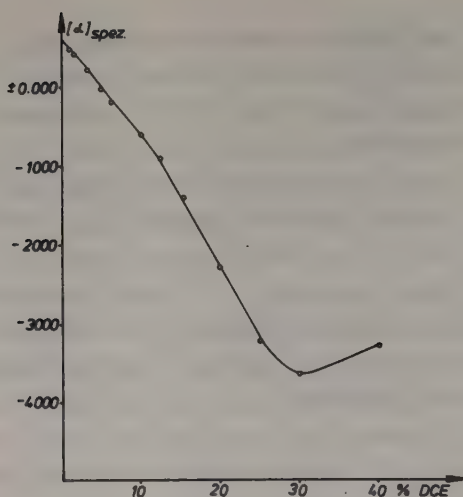


Abb. 28 Ordnungs-Umwandlung von Poly-L-Leucin in Benzol bei konstanter Temperatur (51°C) und steigendem Dichloressigsäure-Gehalt

Der Kurvenverlauf zeigt eine stetige Abnahme der spezifischen Drehung ($T = 51^{\circ}\text{C}$) bis er bei 30% Dichloressigsäure ein Minimum erreicht hat, danach steigt die Kurve wieder schwach an. Diese Kurve läßt den Schluß zu, daß durch Konzentrationserhöhung von Dichloressigsäure bei der benzolischen Poly-L-Leucin-Lösung die Ordnungs-Umwandlung herbeigeführt wird. Bei 30% Dichloressigsäure und 51°C ist der Übergang abgeschlossen.

4. Fasern

4.1. Spinnprozeß

Eine Voraussetzung zur Fadenbildung sind kettenförmige Makromoleküle. Ferner muß das Polymerisat einen hinreichend hohen Polymerisationsgrad haben, um versponnen werden zu können.

Für verschiedene Materialien ist die Fähigkeit, Fäden zu bilden, unterschiedlich groß. Die Spinnbarkeit wird im wesentlichen durch zwei Größen charakterisiert:

- a) durch die Viskosität der Spinnlösung
- b) durch die Geschwindigkeit des Spinnvorganges.

Für den Spinnprozeß ergeben sich generell zwei Wege(45):

- 1) aus einer Lösung
 - a Naßspinnen
 - b Trockenspinnen
- 2) aus der Schmelze

Die Spinnlösungen der Polymerisate wurden nach dem Naßspinnverfahren zu Fasern versponnen.

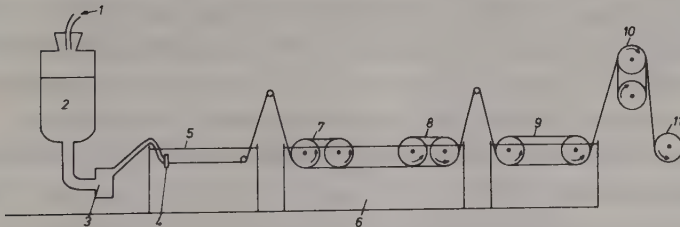


Abb. 29 Schematische Darstellung einer Naßspinnanlage

I= N_2 -Vordruck, 2=Spinnlösung, 3=Spinnpumpe, 4=Düse, 5=Fällbad, 6=Verstreckbad, 7=Abzug I, 8=Abzug II, 9=Waschbad, 10=Trockenduo, 11=Aufwickelvorrichtung

Schematisch läßt sich der Spinnprozeß folgendermaßen unterteilen:

- 1) Die Spinnlösung wird durch die Düse gepreßt. Hierfür gelten die unter a) und b) genannten Größen der Spinnbarkeit.
- 2) Im Fällbad koaguliert die Spinnlösung zum gelartigen Faden, der sich verfestigt und gleichzeitig schwach vorverstreckt wird.
- 3) In der Verstreckzone wird der Faden im gewünschten Verhältnis verstreckt, wodurch eine Orientierung der Makromoleküle und die Reißfestigkeit erreicht werden.
- 4) Am Trockenduo werden die erhaltenen Strukturen fixiert.

Nach dem Spinnprozeß werden die erhaltenen Fasern in Dioxan gekocht, um eventuell vorhandene Anteile an β -Faltblattstrukturen wieder in α -Helices zu überführen.

Von erheblicher Bedeutung ist, daß das Verspinnen aus möglichst schwach konzentrierten Lösungen erfolgen sollte, so daß noch keine Mesophasen vorliegen. (vgl. 2.3.2.) Durch Zusatz von Dichloressigsäure zu den Spinnlösungen wird die α -helicale Struktur der Makromoleküle zerstört, so daß die Polymerketten vor dem Spinnprozeß in geknäuelter Form vorliegen (46). Im Fällbad und durch anschließendes Verstrecken wird wieder die α -helicale Konformation erhalten.

Nach diesem Verfahren konnten Fasern von Poly-L-Leucin und seinen Copolymeren mit bis zu 12% L-Glutaminsäure- γ -Methylester erhalten werden. Im Vergleich zu (vgl. 3.1.1.) bedeutet dies, daß nur Polymere mit einem Molekulargewicht von mindestens $2 \cdot 10^5$ versponnen werden konnten. Während des Spinnprozesses war häufig ein Verstopfen der Düsen zu beobachten.

Wie in 3.1.2. beschrieben, wurde bei den rheologischen Untersuchungen festgestellt, daß die $\log \dot{\gamma} / \log \eta$ -Auftragungen ein gemeinsames Merkmal aufweisen. Alle Kurven liegen bei $\log \dot{\gamma} \approx 2.17$ (vgl. Abb. 23) gegen die Abzisse ab und überschneiden sich an dieser Stelle. Dieses Verhalten wurde als scherinduzierte Kristallisation bezeichnet. Da an den Düsenwänden Schergeschwindigkeiten von $\dot{\gamma}_{\text{Ent.}} \approx 7000 \text{ sec}^{-1}$ auftreten nach

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4 Q}{\pi R^3}$$

$$Q \approx \frac{1.5 \text{ cm}^3/\text{min}}{50}$$

$$\dot{\gamma}_w \approx 7000 \text{ sec}^{-1}$$

und somit sieben mal größer sind als die von der Spinnlösung (vgl. Abb. 24), wird angenommen, daß das Verstopfen der Düsen ebenfalls auf scherinduzierte Kristallisation zurückzuführen ist.

Möglicherweise ist dieses Verhalten auch darauf zurückzuführen, daß diese Polymeren nicht sofort nach beendeter Polymerisation, sondern - aus äußeren Gründen - erst nach einigen Wochen versponnen werden konnten. Obwohl sie hierbei unter Druck des entwickelten CO_2 standen, ist es doch möglich, daß hierbei bereits eine leichte Entmischung des Systems eintrat.

In Bezug auf 2.3.2. ist zu schließen, daß die Spinnlösungen optisch isotrop sein müssen. Das bedeutet nichts anderes, als daß in den Dichloressigsäure-haltigen Polymerlösungen keine Assoziate vorliegen dürfen. Je nach Alterungsgrad der Polymerisate muß demnach der Dichloressigsäure-Gehalt der Spinnlösungen so eingestellt werden, daß keine optische Doppelbrechung mehr auftritt.

4.2. Exemplarische Fasercharakterisierung

Der Faserschnitt der erhaltenen synthetischen Fasern wird sowohl durch die Düsen-Geometrie (Verhältnis Düsenstärke/Düsenlänge) als auch durch den anschließenden Verstreckungsprozeß bestimmt, insbesondere aber durch das Spinnverfahren. Im allgemeinen werden nur beim Schmelzspinnen zylindrische Fasern erhalten, nicht aber beim Lösungs- und Naßspinnen, bedingt durch das Herausdiffundieren des Lösungsmittels.



Abb. 30 Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Faserschnittes von Poly-L-Leucin



Abb. 31 Mikroskopische Aufnahme von Faserquerschnitten
des Poly-L-Leucins

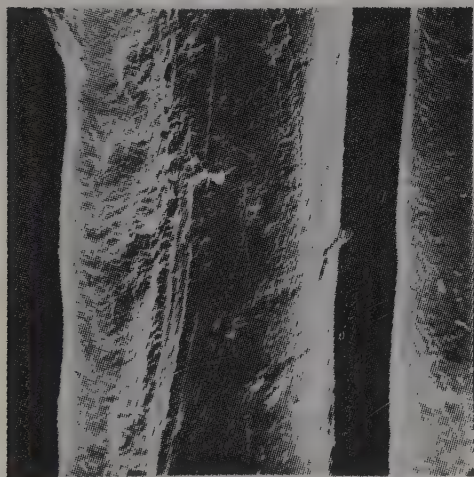
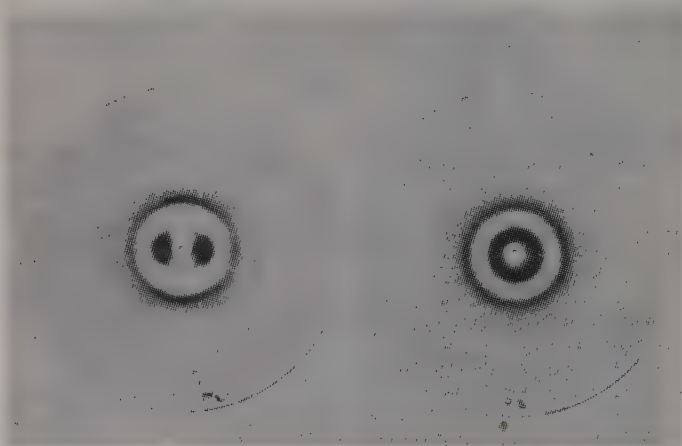


Abb. 32 Elektronenmikroskopische Aufnahme der Faserober-
fläche des Poly-L-Leucins

Die Abbildungen zeigen, daß die synthetischen Fasern einen "knochenähnlichen" Querschnitt aufweisen und ihre Oberfläche geschuppt ist. Die Querschnitte der erhaltenen Fasern ähneln sehr stark denen der Baumwolle.

Wie bereits seit langem bekannt(47), kann die Struktur natürlicher Polypeptide durch Röntgenbeugungsaufnahmen ermittelt werden (vgl. 2.3.3.). Es liegt daher nahe, die synthetischen Fasern mit der Röntgenbeugung zu untersuchen.



a)

b)

Abb. 33 Röntgenfaserdiagramm von a) ungestreckter Poly-L-Leucin-Faser und b) einer um 100% gestreckten Poly-L-Leucin-Faser

Aus den Faserdiagrammen ist eindeutig das Vorliegen von α -Helices zu erkennen. Bei dem Streckungsverhältnis von 100% bei der Poly-L-Leucin-Faser tritt im wesentlichen nur eine Orientierung der Moleküle auf, während die α - β -Umwandlung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Der für die

β -Faltblattstruktur unter anderem charakteristische 3,3 Å beziehungsweise 7 Å -Reflex ist kaum vom Untergrund zu unterscheiden. Dies steht voll und ganz mit den Messungen von NOGUCHI(48) im Einklang. Danach hat die Poly-L-Leucin-Faser von den bekannten synthetischen Poly- α -Aminosäure-Fasern den wollähnlichsten Charakter in bezug auf das Zugdehnungsverhalten und den Griff der Faser.

Die Differentialthermoanalyse einer im Verhältnis 1 : 1 verstreckten Faserprobe

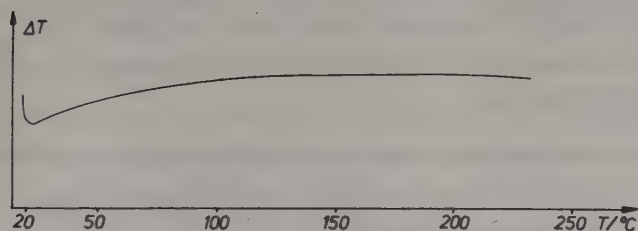


Abb. 34 DTA-Kurve einer um 100% verstreckten Poly-L-Leucin-Faser

zeigt bis ca. 100°C einen leichten Anstieg. Danach verläuft die Kurve annähernd parallel zur Abszisse. Daraus kann geschlossen werden, daß bis 200°C keine Phasenumwandlung eintritt. Ab 230°C tritt Zersetzung ein. Der Kur-

venverlauf bis 100°C läßt den Schluß zu, daß in diesem Temperaturbereich von der Faser adsorbiertes Wasser entweicht(49).

Ein sehr wichtiges Merkmal der Proteinfasern ist ihr physiologischer Charakter. Besonders hervorzuheben sind im Hinblick auf die Trageeigenschaften von Geweben aus diesen Fasern ihr Verhalten gegenüber flüssigem und dampfförmigem Wasser(50).

Nach Untersuchungen von NOGUCHI(51) soll sich Poly-L-Leucin in der α -helicalen Konformation als wollartig, dagegen Poly-L-Alanin ebenso wie Poly- γ -Methyl-Glutamat als seidenähnlich verhalten. Demnach ist zu erwarten, daß die Feuchtigkeitsaufnahme in den Copolymeren-Fasern mit wachsendem Einbauverhältnis von L-Glutaminsäure- γ -Methylester ebenfalls steigen wird. Hinzu kommt außerdem, daß die Faser durch höhere Einbauverhältnisse von L-Glutaminsäure- γ -Methylester weniger hydrophob wird. Durch den Einbau der polaren L-Glutaminsäure- γ -Methylester-Seitengruppen wird die Faser hydrophiler.

Tabelle 4 Feuchtigkeitsaufnahmen der Faserproben bei 25°C und 100% relativer Feuchtigkeit innerhalb von 24 Stunden

Faser-Probe	% H ₂ O aufgenommen
Poly-L-Leucin	5,70 %
Copoly Leu/Glu-Me 97/3	8,13 %
Copoly Leu/Glu-Me 89/II	19,24 %

4.3. Eigenschaften der ausgefällten Polymeren

Poly-L-Leucin zeigte als Polymeres II (Polymerisation unter Normaldruck) und als Polymeres IIa (Druckpolymerisation, entspannt und gealtert) und auch im ausgefällten Zustand sehr schlechte Lösungseigenschaften. Ausgefälltes Polymeres II und IIa lösten sich - auch bei Temperaturen bis zu 50°C - innerhalb von zwei Stunden nicht in folgenden Lösungsmitteln:

Acetonitril, Ameisensäure, Brombenzol, Chlorbenzol, Chloroform, Dicyclohexylamin, Dichloressigsäure, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Eisessig, Hexamethylphosphorsäuretrisamid, Nitrobenzol, Pentylamin, Perchlorsäure, Phosphorsäure, Pyridin, Tetrahydrofuran, und Wasser.

In konzentrierter Schwefelsäure lösten sich die Polymeren II und IIa unter Molekulargewichtsabnahme.

Auf Grund der Löslichkeitseigenschaften der ausgefällten Polymeren verläuft auch die saure Hydrolyse des Polymeren nicht glatt, sondern es bleibt nicht hydrolysiertes Material - auch bei extremen Bedingungen - zurück. Das hat zur Folge, daß keine quantitativen Ergebnisse erzielt werden können(52).

Aus diesem Grunde wird auf die Wiedergabe der Aminosäure-Chromatogramme und deren Interpretation verzichtet.

Ausgefälltes Polymeres ergibt die gleichen Röntgenbeugungen wie die der unverstreckten Faser (vgl. Abb. 33 a). Dies steht im Einklang mit der weitestgehenden Unlöslichkeit der unverstreckten Fasern.

5. Zusammenfassung

Es wurden Poly-L-Leucin und Copolymerisate des L-Leucins mit L-Glutaminsäure- γ -Methylester bis zu einem Molverhältnis von 59:41 dargestellt.

Die Eigenschaften der Polymerisate sind abhängig von den Synthese-Bedingungen (vgl. 2.2.1.). Nur frisches Druckpolymerisat I ist löslich und kann somit bis zu einem bestimmten γ -Gehalt an L-Glutaminsäure- γ -Methylester versponnen werden. Die unter Normaldruck dargestellten Polymerisate II sowie die gealterten Polymerisate IIa dagegen können nicht versponnen werden und zeigen nahezu die gleichen Eigenschaften. Dieses unterschiedliche Verhalten zwischen den Polymerisaten I auf der einen und II, IIa auf der anderen Seite wird am deutlichsten durch die rheologischen Untersuchungen (vgl. 3.1.2.) belegt. Polymerisat I zeigt Newton'sches Polymerisat IIa dagegen strukturviskoses Fließverhalten.

Bei den Polymerisaten II und IIa tritt irreversible Gelbildung ein (vgl. 3.1.2. und 4.3.), was auch durch das Auftreten von doppelbrechenden Aggregaten der gealterten Druckpolymerisate (vgl. 2.3.2.) belegt ist. Hierfür kommen insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen in Betracht. Dafür spricht, daß die lyophoben Wechselwirkungen in benzolischer Lösung wohl nur eine untergeordnete Rolle spielen können. Ferner, daß mit Dichloressigsäure versetzte Spinnlösungen ebenfalls Newton'sches Fließverhalten aufweisen. Eine Vernetzung über Wasserstoffbrückenbindungen, die mit einer lokalen Konformationsänderung der α -Helices einhergehen müßte, kann durch eine Blockierung der Carbonamidgruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen mit der Dichloressigsäure verhindert werden.

Es ist bekannt, daß die thermisch induzierte Knäuel- α -Helix-Umwandlung von Poly-L-Glutaminsäure- γ -Benzylester zum Beispiel in Dichloressigsäure - 1,2-Dichloräthan - Ge-

mischen auf solchen Assoziations - beziehungsweise Entassoziationsvorgängen zwischen der Dichloressigsäure und den -CO-NH-Gruppen des Peptidkettengerüsts beruht (vgl. 3.2.1. b).

Es ist denkbar, daß bei der Polymerisation im geschlossenen Gefäß das unter recht hohem Druck (8-10 atm) gelöste CO_2 infolge seiner Partialdipole sich beim Öffnen von intrachenaren Wasserstoffbrücken der α -Helix sich zum Beispiel an die HN-Gruppen über Wasserstoffbrückenbindungen anlagert und so die interchenare Vernetzung und damit die Bildung kaum reversibler Gele verhindert, analog zur Wirkung der Dichloressigsäure.

Eine zusätzliche Bestätigung für diese Auffassung scheint die Heraufsetzung des mit Entmischung der Lösung einhergehenden kritischen $\gamma_{\text{Ent.}}$ -Wertes durch Zugabe von Dichloressigsäure im Falle der benzolischen Spinnlösungen des Poly-L-Leucins zu sein (vgl. 3.1.2.). Weiterhin besteht eine Voraussetzung zur Spinnbarkeit der Dichloressigsäure-haltigen benzolischen Polymerlösungen in ihrer optischen Isotropie (vgl. 4.1.).

Möglicherweise wird auch durch den erhöhten Druck die kompaktere Konformation der vollständigen, nicht durch gestrecktere β -Faltblattstrukturen unterbrochene α -Helix thermodynamisch stabilisiert und damit eine partielle α - β -Umwandlung unterdrückt.

Diese Interpretation scheint zulässig zu sein, da die Strukturuntersuchungen (vgl. 2.3.3., 4.2. und 4.3.) auf α -helicale Konformation hinweisen. Die Untersuchungen von 2.3.4. geben nur einen unsicheren Hinweis für die Existenz von β -Faltblattstrukturanteilen. Es ist bekannt, daß Poly-L-Leucin ein sehr guter α -Helix - Bildner ist, und daß das Löslichkeitsverhalten (vgl. 4.3.) sehr schlecht ist (52).

6. Experimentelles

6.1. Reinigung der Reagenzien(53)

Die Ausgangssubstanzen L-Leucin und L-Glutaminsäure- γ -Methylester werden in der von der Firma Serva (Heidelberg) gelieferten Reinheit (puriss.) nach nochmaliger Pulverisierung mit einer Mikro-Schnell-Mühle (Fa. Retsch) und Trocknung über P_2O_5 im Vakuum eingesetzt.

Benzol

Thiophen wird entfernt durch halbstündiges Rühren von 1 l Benzol mit 80 ml konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur. Das Benzol wird von der dunkel gefärbten Säureschicht abgetrennt und durch azeotrope Destillation vorgetrocknet, wobei die ersten 10% des Destillats verworfen werden. Danach wird das Benzol mit Kalium-Natrium-Legierung unter Rückfluß fünf Tage gekocht und anschließend aus der Umlaufapparatur abdestilliert.

Dichloressigsäure

Die käufliche Dichloressigsäure der Fa. Riedel de Haen wird frisch über eine Füllkörperkolonne destilliert.

Dioxan

Zur Reinigung wird drei Stunden mit 10% des Gewichtes in konzentrierter Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Während dieser Zeit wird ein schwacher N_2 -Strom durch die Flüssigkeit geleitet. Die wässrige Phase wird danach abgetrennt, das Dioxan mit festem Kaliumhydroxid geschüttelt, abfiltriert und destilliert. Das Destillat wird dann über 4 Å-Molekularsieben der Fa. Merk 24 Stunden getrocknet.

Essigester

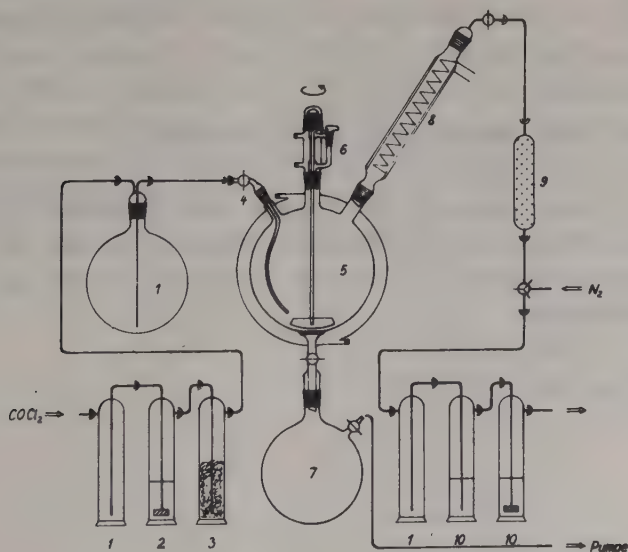
Nach dem Schütteln mit dem gleichen Volumen einer 54% igen Sodalösung wurde abgetrennt, portionsweise mit Phosphor- pentoxid versetzt, stehen gelassen und das Filtrat unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert.

Petroläther 40-60

Man schüttelt wiederholt mit kleinen Portionen niederpro- zentigem Oleum, bis die Säure höchstens noch schwach gelb gefärbt ist. Dann wäscht man mit konzentrierter Schwefel- säure, Wasser, 2% iger Natronlauge und wieder mit Wasser. Über Kaliumhydroxid wird vorgetrocknet, destilliert und danach fünf Tage über Natrium im Rückfluß gekocht und er- neut destilliert.

6.I.I. L-Leucin-NCA

Abb. 35 Zur Darstellung des NCA wird die im Bild gezeigte Apparatur verwendet(54)



1=Sicherheitsgefäße, 2=Gaswaschflasche mit conc.H₂SO₄,
3=Gaswaschflasche mit Glaswolle, 4=Gaseinleitungsrohr,
5=Reaktionsgefäß mit Temperiermantel und eingeschmolzener
Glasfritte, 6=KPG-Rührer, 7=Auffanggefäß, 8=Intensivkühler,
9=CaCl₂-Rohr, 10=Gaswaschflaschen mit 20% iger KOH.

Da unter strengstem Feuchtigkeitsschluß gearbeitet werden muß, wird das Reaktionsgefäß im Vakuum 24 Stunden bei 350°C ausgeheizt und danach mit trockenem Stickstoff - anschließend mit Phosgen gespült.

Das Beschicken der Apparatur erfolgte unter Gegenstrom trockenen Stickstoffes. In einer Suspension von 20g L-Leucin in 600 ml Dioxan wird bei 55°C für 45 Minuten unter Rühren Phosgen eingeleitet. Danach wird die Lösung abgesaugt und am Rotationsverdampfer eingeengt. Dann wird sie noch je zweimal mit Dioxan aufgenommen, erneut eingeengt und schließlich über Phosphorpentoxid im Vakuum bei 40°C über Nacht getrocknet.

Nach viermaligem Umkristallisieren aus Essigester-Petroläther hatte das L-Leucin-NCA einen Schmelzpunkt von m.p. = 68-69°C bei einer Ausbeute von 18.9g = 94.5% der Literatur.

6.1.2. L-Glutaminsäure- γ -Methylester-NCA

20g L-Glutaminsäure- γ -Methylester wurden ebenfalls in Dioxan suspendiert. Die Reaktionstemperatur betrug 40°C und die Reaktionszeit 1 1/2 Stunden. Das Produkt wurde wie oben aufgearbeitet.

m.p. = 86°C

Ausbeute: 16,9g = 84,5%

6.2.I. Poly-L-Leucin

Die Reaktionsgefäße werden vor Gebrauch im Vakuum 24 Stunden bei 350°C ausgeheizt.

Polymerisat I

Im Gegenstrom von trockenem Stickstoff werden 15% ige Benzol/NCA-Lösungen in starkwandigen (ca. 5mm Wandstärke) Polymerisationsgefäßen angesetzt. Nach dem Verschließen der Gefäße mit einem durch Metall-Verschlüsse gehaltenen Glasstopfen (NS 29) und einer als Dichtung dienenden Teflonmanschette erfolgte die Polymerisation ohne Zugabe eines Initiators thermisch bei 70°C unter Rühren mit einem Magnetrührer.

Zunächst ist während der ersten 14 Tage Polymerisationszeit nur ein geringer Viskositätsanstieg der Lösung zu beobachten, während in den folgenden 7 Tagen die Viskosität der Lösung sehr stark ansteigt, bis schließlich ein festes Gel entstanden ist, welches beim Umdrehen des Polymerisationsgefäßes nicht mehr fließt.

Polymerisat II

Die Polymerisation erfolgte auch hier in 15% iger benzolischer Lösung thermisch bei 70°C ohne Initiatorzugabe. Als Reaktionsgefäß dienten mit Rückflußkühler und Trockenrohren versehene Rundkolben. Das Polymerisationsverhalten entspricht dem der Polymerisate I.

6.2.2. Copolymerisation

Entsprechende Mengen von L-Leucin-NCA und L-Glutaminsäure- γ -Methylester-NCA werden in die Reaktionsgefäße eingewogen und unter gleichen Bedingungen wie oben erwähnt polymerisiert.

Die Tabelle gibt das Molverhältnis der Komponenten L-Leucin und L-Glutaminsäure- γ -Methylester der verschiedenen Copolymeren wieder.

Tabelle 5

Zusammensetzung der Polymerisate I und IIa

Leu-NCA/g	Glu-Me NCA/g	Leu-NCA +Glu-Me NCA/g	Benzol /ml	Mol% Leu	Mol% Glu-Me
40	0.78	40.78	300	98.41	1.59
43.87	1.63	45.5	304	96.98	3.02
44.55	2.34	46.89	306	95.78	4.22
42.0	3.1	45.1	300	94.19	5.81
39.94	5.92	45.86	305	88.95	11.05
40.0	6.55	46.55	310	87.92	12.08
35.72	9.33	45.05	300	82.05	17.95
57.88	15.26	73.14	495	81.87	18.13
36.56	10.00	46.56	310	81.34	18.66
30.30	36.69	80.13	530	58.50	41.50

Zusammensetzung der Polymerisate II

12.56	3.69	16.25	108	80	20
10.99	5.56	16.55	110	70	30
9.42	7.43	16.85	114	60	40
15.70	18.70	34.40	354	50	50

6.3. Charakterisierung der Polymeren

6.3.1. Optische Doppelbrechung

Die optische Doppelbrechung wurde mit dem großen Polarisationsmikroskop der Fa. Leitz untersucht. Das Polymer-Gel wurde zur Untersuchung auf Objektträgern ausgestrichen. Die Aufnahmen entstanden nach dem Auflichtverfahren. Die Vergrößerung beträgt nach dem von einer Strichplatte abfotografierten Maßstab: $\text{Imm} = 9.4 \text{ cm}$.

Die Probenaufheizung wurde mittels des dazugehörigen Heiztisches erzielt, die Abkühlung wurde bei Zimmertemperatur erreicht.

6.3.2. Röntgenweitwinkeluntersuchungen an Polymer-Gel

Gealtertes Poly-L-Leucin-Gel (Polymerisat IIa) wurde durch Röntgenweitwinkelstreuung untersucht. Die Brennweite betrug $f = 4 \text{ cm}$ und die Belichtungszeit 4 Stunden.

Es wurde $\text{Cu/K}\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ eingesetzt.

6.3.3. Infrarot-Untersuchungen an Polymergel

Polymergel des Poly-L-Leucins (Polymerisat IIa) wurde zwischen NaCl-Platten im IR-Gerät 457 der Fa. Perkin Elmer untersucht und das Spektrum mit der Geschwindigkeit 1 cm/min aufgenommen.

6.4. Untersuchungen an Polymerlösungen

6.4.1. Molekulargewichtsbestimmung

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit einer analytischen Ultrazentrifuge, Typ E der Fa. Bechmann in benzolischer Lösung bei 55°C beziehungsweise 60°C in Aluminium-Doppelsektorzellen mit Saphirfenstern nach der Gleichgewichtsmethode (24.000 U/Min = g) ermittelt.

Die Sedimentation wurde mit Hilfe der Schlieren-Optik verfolgt. (Schlierenwinkel = 75°).

Zur Auswertung wurde der dem Plateau vorgelagerte Anstieg verwendet.

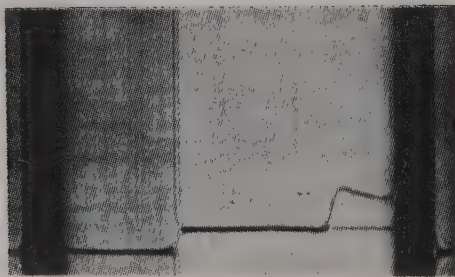


Abb. 36 Sedimentationsgleichgewicht einer Polymerprobe

Der Konzentrationsgradient wurde zu 0.87 ermittelt. Die Dichtemessungen erfolgten pyknometrisch bei 55°C.

6.4.2. Rheologische Untersuchungen

Die Messlösungen wurden vor Beginn der Messungen heiß (60°C) über eine Fritte G₂ mittels N₂ druckfiltriert. Zur Messung wurde das Rotationsviskosimeter RV3/MVI der Fa. Haake (Rotordurchmesser 2.300 cm, Meßkopf MK 50) eingesetzt. Mit einem Thermostaten wurde die Messanordnung auf 51°C ± 0.05°C gehalten. Als Messwerte wurden zum jeweils zugehörigen Skalenausschlag s(skt) die entsprechende Drehzahl n (n/min) notiert.

Zur Auswertung der Rotationsviskosimetrischen Messungen gelten folgende Gleichungen:

$$1) \quad \tau = \frac{M}{2\pi h R_i^2}$$

$$2) \quad \dot{\gamma} = 2\omega \frac{Ra^2}{Ra^2 - Ri^2}$$

τ = Schubspannung an der Wand

M = Drehmoment M=a s/skt

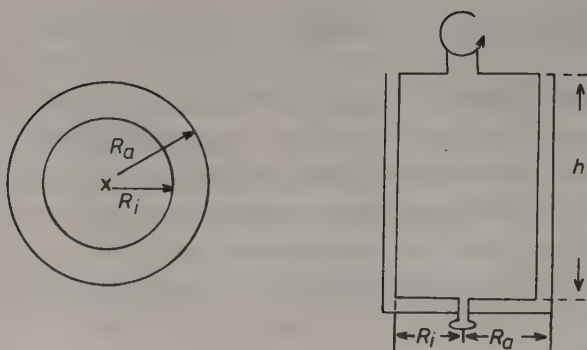
a = Eichkonstante des Gerätes (mit dem Silikonöl AP 200 der Fa. Wacker-Chemie GmbH ermittelt)

Ri = Radius des Rotors

Ra = Radius des Messgefäßes

h = Höhe des Rotors

s = Messwert in Skalenteilen



Für Gleichung I folgt:

$$3) \quad \tau = \frac{I}{2\pi h^2 R_i^2} \cdot a \cdot s/\text{skt}$$

Diese Gleichung 3 bedeutet nichts anderes als

$$4a) \quad \tau = \text{Geometriefaktor}_2 \cdot a \cdot s/\text{skt}$$

Durch Einsetzen folgt:

$$4) \quad \tau = 0.0839 \text{ cm}^{-3} \cdot a \cdot s/\text{skt}$$

$$a = 0.454 \frac{\text{p} \cdot \text{cm}}{\text{skt}}$$

$$a = 445,4 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \cdot s/\text{skt}$$

$$5) \quad \tau = 37.37 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \cdot s/\text{skt}$$

In Gleichung 2 bedeuten

$$2) \dot{\gamma} = 2 \omega \frac{Ra^2}{Ra^2 - Ri^2}$$

$\dot{\gamma}$ = Schergeschwindigkeit im Spalt

ω = Kreisfrequenz

Für 5 gilt:

$$6) \omega = 2\pi f$$

$$f = u/\text{sec}$$

$$n = u/\text{min}$$

$$f = n/60$$

$$7) \omega = \frac{2\pi}{60} \cdot n$$

Daraus folgt für Gleichung 2 :

$$8) \dot{\gamma} = \frac{2\pi n}{60} \cdot \frac{Ra^2}{Ra^2 - Ri^2}$$

und das bedeutet nichts anderes als:

$$9) \dot{\gamma} = \text{Geometriefaktor}_I \cdot n$$
$$\text{Geometriefaktor}_I = 0.594$$

Die Konstanten zur Berechnung von $\dot{\gamma}$ und τ sind durch die Dimensionen des Rotors gegeben.

6.4.3. Kapillarviskosimetrische Untersuchungen

Die Messlösungen wurden wie unter 6.4.2. beschrieben, vorbereitet. Zur Messung wurde ein Ubbelohde Viskosimeter benutzt, welches mit einem genügend großen Vorratsgefäß versehen ist, daß im Viskosimeter Verdünnungsreihen durch Zugabe von weiterem Benzol durchgeführt werden konnten. Ein

Magnetrührer sorgte für eine Vermischung der Lösung und des zugefügten Benzols.

Das Meßgerät wurde mit einem Trockenrohr gegen Luftfeuchtigkeit verschlossen. Die Meßanordnung wurde auf $51.0^{\circ}\text{C} \pm 0.05^{\circ}\text{C}$ thermostatisiert. Die Durchflußzeit-Messungen geschahen manuell mit einer Stoppuhr. Zur Auswertung wurden die Mittelwerte von fünf Messungen verwendet.

6.5. Konformationsuntersuchungen

6.5.1. Kapillarviskosimeter

Die Versuche wurden in der Apparatur (vgl. 6.4.3.) durchgeführt. Es wurden bei 51°C Verdünnungsreihen von benzolischen Lösungen unter Zugabe von jeweils 2 ml Dichloressigsäure gemessen.

6.5.2. Polarimeter

Für die Versuche zur Ermittlung der spezifischen Drehung wurde das Polarimeter ~~1411~~ **1411 G** der Fa. Perkin Elmer eingesetzt. Die Meßlösungen wurden in einer 10 cm langen, temperierbaren Küvette mit Quarzfenstern bei einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ vermessen. Die Temperatur wurde mittels eines Thermostaten auf $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ gehalten. Nach jeder Messung wurde die Küvette mit Chromschwefelsäure gereinigt, da die untersuchten Polymeren an den Quarzfenstern stark adsorbierten und beim Spülen mit einfachen Lösungsmitteln nicht entfernt werden.

6.6. Fasern

6.6.I. Spinnprozeß

Die Fasern wurden nach dem Naßspinnverfahren hergestellt. Die benzolischen Spinnlösungen enthielten 7.5% Polymeres und außerdem 5% Dichloressigsäure. Die Spinnlösungen wurden unmittelbar vor der Verarbeitung über eine Glasfritte G_2 druckfiltriert und anschließend durch evakuieren entgast, damit kein Faserbruch durch Gasblasen verursacht werden kann. Gesponnen wurde aus Gold/Platin-Düsen der Fa. Heraeus mit 50 Löchern und 50 μ m Durchmesser.

Tabelle 6 Spinnprotokolle
a Versuche I-3

Spinnversuch	I	2	3
Produkt	Poly-L-Leucin	Poly-L-Leucin	Cop. 97/3
Polymerkonzentrat.	7.5	7.5	7.5
Lösungsmittel	Benzol+5%DCE	Benzol+5%DCE	Benz.+5% DCE
Stickstoffdruck	0.2	0.3	0.3
Spinnpfeifen-temperatur	70	68	70
Düse	Au/Pt	Au/Pt	Au/Pt
Lochzahl Q/n	90 . 100	90 . 100	90 . 100
Fällbad	Isopropanol	Isopropanol	Isoprop.
Temperatur °C	55	55	50
Eintauchlänge cm	100	100	35
Abzug 1 m/min	12.3	13.0	12.5
Abzug 2 m/min	12.8	24.0	14.0

Fortsetzung der Spinnprotokolle a (Versuche I-3)

Spinnversuch	I	2	3
2.Bad	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Temperatur °C	70	70	70
Eintauchlänge cm	100	100	80
Abzug 3 m/min	13.0	24.1	23.9
3.Bad	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Temperatur °C	85	85	80
Eintauchlänge cm	100	100	80
Abzug 4 m/min	19.6	24.1	23.9
4.Bad	-	-	H ₂ O
Temperatur °C	-	-	80
Eintauchlänge cm	-	-	160
Abzug 5 m/min	-	-	23.9
Trockenduo			
Temperatur °C	100	100	100
Umschlingungen	10	10	2
Abzug 6 m/min	19.7	24.1	24.9

Spinnprotokolle

b Versuche 4-6

Spinnversuch	4	5	6
Produkt	Copoly.97/3	Copoly.89/II	Copoly.89/II
Polymerkon-			
zentrat.	7.5	7.5	7.5
Lösungsmittel	Benzol+5%DCE	Benzol+5%DCE	Benz.+5% DCE

Fortsetzung der Spinnprotokolle b (Versuche 4-6)

Spinnversuch	4	5	6
Stickstoffdruck	0.3	0.2	0.2
Spinnpfeifentem- peratur	70	70	70
Düse	Au/Pt	Au/Pt	Au/Pt
Lochzahl Q/n	50 · 100	50 · 100	50 · 100
Fällbad	Isopropanol	Isopropanol	Isopropan.
Temperatur °C	50	50	50
Eintauchlänge cm	35	55	55
Abzug 1 m/min	12.5	13.0	13.0
Abzug 2 m/min	14.0	14.0	14.0
2.Bad	H ₂ O	H ₂ O	-
Temperatur °C	70	70	-
Eintauchlänge cm	80	80	-
Abzug 3 m/min	23.9	15.0	-
3.Bad	H ₂ O	-	-
Temperatur °C	80	-	-
Eintauchlänge cm	80	-	-
Abzug 4 m/min	23.9	-	-
4.Bad	H ₂ O	-	-
Temperatur °C	80	-	-
Eintauchlänge cm	160	-	-
Abzug 5 m/min	23.9	-	-
Trockenduo			
Temperatur °C	90	-	-
Umschlingungen	4	-	-
Abzug 6 m/min	24.6	15.0	14.0

Spinnlösungen mit einem höheren Gehalt an L-Glutaminsäure-
γ-Methylester als im Spinnversuch zeigen im Fällbad
nur schlechte Koagulation, sodaß keine mechanisch stabilen
Fäden erhalten wurden. Weiterhin wurden unter den im
Spinnversuch 6 genannten Bedingungen Fasern gesponnen von
den Copolymeren Leu/Glu-Me - 98/2, 96/4 und 94/6, die je-
doch nicht verstreckt wurden, da jeweils nur Faserlängen
von maximal fünf Metern erreicht wurden und dann das in
4.I. erläuterte Verstopfen der Düsen eintrat.

6.6.2. Exemplarische Fasercharakterisierung

Die Faserschnitte und Aufnahmen wurden dankenswerter Weise
von der Fa. Farbwerke Hoechst AG angefertigt.

Zur Anfertigung der Röntgenbeugungs-Diagramme wurden die
Fasern auf einem Rähmchen zu einer Stärke von 1 mm auf-
gewickelt, um möglichst gleichmäßige Probenanordnung zu
erzielen. Die Brennweite betrug 5 cm, die Belichtungszeit
4 Stunden. Es handelt sich ebenfalls um Cu/K_α-Strahlung.

Die DTA-Kurve wurde mit dem Du Pont-Gerät 990 Thermal
Analyzer aufgenommen.

Zur Bestimmung des Quellungsverhaltens wurden Faserproben
in Wäagegläsern 24 Stunden in einem Exsikkator über P₂O₅
im Vakuum getrocknet. Danach wurde das Gewicht der trockenen
Probe mit Wäageglas bestimmt und in einen anderen Exsik-
kator - in dem sich Wasser befand - gebracht. Dort blieben
die Proben bei Zimmertemperatur 24 Stunden, und danach wur-
de erneut das Gewicht bestimmt. Aus den Differenzgewichten
wurde die Feuchtigkeitsaufnahme bestimmt.

6.7. Eigenschaften der ausgefällten Polymeren

Zu den Löslichkeitsversuchen wurden ca. 50 mg der Polymerisate II und IIa im Gelzustand als auch im festen Zustand mit je 10 ml entsprechender Lösungsmittel versetzt, jeweils auf 50°C erhitzt, zwei Stunden lang geschüttelt und zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Dieser Vorgang wurde zwei Mal wiederholt, danach wurde das Polymere abfiltriert, getrocknet und gewogen. Es ergab keine Gewichts differenzen.

Für die Aminosäureanalyse wurde zwischen 4 und 15 mg gefriergetrocknetes Polymeres in ausgezogene Reagenzgläser eingewogen, mit 10 ml 6n HCl versetzt, in Eis abgekühlt und mit Stickstoff gespült. Danach wurden die Reagenzgläser abgeschmolzen und im Trockenschrank bei 120°C 260 Stunden hydrolysiert. Das Polymere hydrolysierte nur teilweise. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und noch zweimal mit doppelt destilliertem Wasser aufgenommen und erneut eingeeengt. Die Rückstände wurden mit 50 ml 0.2 n Natriumcitrat-Puffer (pH = 2.2) behandelt, abfiltriert und jeweils 1 ml der Proben dem Aminosäureanalysator (Fa. Biocal) aufgegeben. Die Aminosäureanalysen wurden mit dem Verfahren Nr. I (55) durchgeführt.

Bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde gefriergetrocknetes, pulverisiertes Polymeres verwendet. Die Brennweite betrug 4 cm und die Belichtungszeit 4 Stunden. Wie bei allen vorangegangenen Röntgenuntersuchungen wurde Cu/K α -Strahlung eingesetzt.

Literaturverzeichnis

- (1) Wesseley et al,
z.Physiol.Chem. 146, 72 (1925)

- (2) Fasold, H.
"Die Struktur der Proteine" Verlag Chemie
1972, Seite 8

- (3) Blout, E.R., C. de Loze, S.M. Bloom und G.B. Fasman
J.A.C.S. 82, 3878 (1960)

Blout, E.R. in M.A. Stahmann (Hrsg.)
Poly- α -amino acids, Polypeptides and Proteins,
Seite 275 (Madison) 1972

Fasman, G.B. in G.B. Fasman (Hrsg.)
Poly- α -amino acids, Biological Macromolecules
series, New York, 1967

- (4) Marsh, R.E., R.B. Corey and L. Pauling
Biochem. Biophys. Acta 16, (1955) I

- (5) Corey, R.B. and L. Pauling
Internat. Wool Text, Res. Conf. Australia (1955) B-249

- (6) Noguchi, J. S. Tokura und N. Nishi
Angew. Makromolek. Chemie 22, 107 (1972)

- (7) Leuchs, H.
Ber. dtsch. Chem. Ges. 39, 857 (1906)

- (8) Leuchs, H. and W. Manasse,
Ber. dtsch. Chem. Ges. 40, 3235 (1907)

Leuchs, H. and W. Geiger
Ber. dtsch. Chem. Ges. 41, 1712 (1908)

- (9) Fuchs, F.
Ber.dtsch.Chem.Ges. 55, 2943 (1922)
- (10) Fassman, Lindblou, Bodenheimer
Biochemistry 3, 155 (1964)
- (11) Sela, M and E. Katchalski
J. Am. Chem. Soc. 79, 2153 (1957)
- (12) Bamford, C.H. and H. Block
"Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins",
Wisconsin University Press, Madison, Wis., 1962, p. 65
- (13) Bailey, J.L.
J. Chem. Soc. 1950, 3461
- (14) Szwarc, M.
"Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer
Processes", Interscience publishers, New York 1968
Seite 595
Wieland, T.
Angew. Chem. 63, 7, (1951)
- (15) Bamford C.H. and H. Block
J. Chem. Soc. (1961), 4989
- (16) Noguchi, J. S. Tokura und N. Nishi
Angew. Makromolek. Chem. 22, 117 (1972)
- (17) Woodward und Schramm
J. A. C. S. 69, 1552 (1947)
- (18) Szwarc, M.
Adv. Polymer Science, Vol 4, p 56 (1965)

- (19) Fankel, M. and E. Katchalski
J. Am. Chem. Soc. 65, 1670 (1943)
- (20) Faurholt, C.
J. chim. phys. 22, I (1925)
- (21) Noguchi, J. T. Nakamura T. Hayakawa und Ch. Ohizumi
Kogyo Kagaku Zschi 70, 1254 (1967)
- (22) Brown, G. H.
Chemie in unserer Zeit, 2 (1968) Seite 46
- (23) Ewald, P.
Sonderband "Flüssige Kristalle", Z. Krist.
79, 299 (1931)
- (24) Mark, H. und V. A. Tobolsky
High Polymers, II, 235 (1950)
- (25) Morawetz, H.
High Polymers, XXI, 69 (1966)
- (26) Brown, G. H.
Chemie in unserer Zeit, 2, 43 (1968)
- (27) Stauff, J.
Kolloidchemie, Springer Verlag 1960, Seite 666
- (28) Zimmermann, H.
Chemie in unserer Zeit, 4, 99 (1975)
- (29) Williams, H. D. and J. Fleming
Spektroskopische Methoden in der organischen
Chemie, G. Thieme Verlag (1971)

- (30) Astbury, W.T.
Nature, 162, 596 (1948)

- (31) Elias, H.G.
Beckmann Instruments GmbH, München (1969)
Ultrazentrifugen-Methoden

- (32) Vinogradow, G.V. A.J. Malkin N.V. Prozorovska und
V.A. Kargin
Ber. Akad. wiss. UdSSR (Doklady) 154, 870 (1964)

- (33) Semjonow, V.
Fortschritte der Hochpolymeren Forschung,
5, 387 (1967/68)

- (34) Thiele, H.
Praktikum der Kolloidchemie, Steinkopf-Verlag,
Frankfurt/Main (1950)

- (35) Elias, H.G.
Makromoleküle, Verlag Hüthig und Wepf, Basel,
(1975) Seite 224

- (36) Huggins, M.L.
J. Phys. Chem. 46, 151 (1942)

- (37) Huggins, M.L.
J. A. C. S. 64, 1712 (1942)

- (38) Eucken, A.
Grundriss der Physikalischen Chemie,
Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig, Seite 34 (1948)

- (39) Tiffany, M.L. und S. Krimm
Biopol. 8, 347 (1969)

- (40) Ramachandran, G.N. und V. Sasisekharan
Advances in Protein Chemistry, 23, (1968)
- (41) Zimm, H.B. J.K. Bragg
J. Chem. Phys. 31, 562 (1959)
- (42) Applequist, J.
J. Chem. Phys. 38, 934 (1963)
- (43) Roig, A. F. Garcia Blanco und M. Cortojo
Biopol. 10, 329 (1971)
- (44) Fasman, G. C. Lindblow und E. Bodenheimer
Biochemistry, 3, 155 (1964)
- (45) Runge, F.
Scientia Chimica, 5, 207 (1959)
- (46) Noguchi, J. S. Tokura und N. Nishi
Angew. Makromolek. Chem. 22, 117 (1972)
- (47) Astbury, W.T. and H.J. Woods
Phil. Trans. Roy. Soc. A 232, 333 (1933)
- Fasold, H.
Die Struktur der Proteine, Verlag Chemie (1972)
Seite 73
- (48) Noguchi, J.
Progress in Polymer Science Japan, 5, 67 (1973)
- (49) Ebert, G. Chr. Ebert V. Kroker und W. Werner
Angew. Makromolek. Chem., 40/41, (1974) 493-506

- (50) Schieke, H.E.
Melliand Textil Ber., 49, 763 (1968)

- (51) Noguchi, J. S. Tokura und N. Nishi
Angew. Makromolek. Chem., 22, 107 (1972)

- (52) Kroker, V.
Diplomarbeit, Marburg (1973)

- (53) Organikum
V.E.B. Deutscher Verlag der Wissenschaften
Berlin (1968)

- (54) Werner, W.
Diplomarbeit, Marburg (1972)

- (55) Ebert, Chr.
Dissertation, Marburg (1971) Seite 65

Danksagung

Herrn Dr. R. K. Bayer danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der rheologischen Untersuchungen im Technikum.

Fraulein U. Rossleben hat freundlicherweise die pyknometrischen Dichtebestimmungen durchgeführt. Frau M. Gläser nahm dankenswerterweise die Röntgenaufnahmen auf, und Frau I. Hass bin ich für die Anfertigung der Zeichnungen und Fotografien zu Dank verpflichtet.

An dieser Stelle möchte ich auch den Herren Dr. Berg und Dr. Höroldt von der Fa. Farbwerke Hoechst AG für die großzügige Hilfe beim Verspinnen der Polymerlösungen und für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen Faseraufnahmen danken.

Lebenslauf

Am 6. August 1945 wurde ich als dritter Sohn des Diplom Chemikers Dr. U. Kroker und seiner Ehefrau Ingeborg, geb. Taatz, in Dietlas/Rhön geboren.

In der Zeit von Herbst 1952 bis Ostern 1955 besuchte ich Volksschulen in Erfurt, Berlin und Kassel. 1957 bestand ich die Aufnahmeprüfung an der Albert Schweizer-Schule in Kassel und legte dort 1966 die Reifeprüfung ab. 1966/67 leistete ich beim Bundesgrenzschutz den Ersatzwehrdienst ab und begann im Wintersemester 1967 mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg. Im Dezember 1970 bestand ich hier die Diplom Chemiker - Vorprüfung, im Oktober 1972 die Diplom Chemiker - Hauptprüfung. Die Diplomarbeit führte ich im Institut für Polymere aus, sie hatte das Thema:

Darstellung und Untersuchung
von Copolymeren des Leucins
mit S-substituiertem Cystein.

Meine Dissertationsarbeit habe ich 1973 ebenfalls am Institut für Polymere begonnen.

